

**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

Ivana Maršan Jukić

**ISPITIVANJE SPOSOBNOSTI ISPITNOG LABORATORIJA KROZ
MEĐULABORATORIJSKE USPOREDBE**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, srpanj, 2017.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za ispitivanje hrane i prehrane
Katedra za kakvoću hrane
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij Znanost o hrani i nutricionizam

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Nastavni predmet: Upravljanje kakvoćom u laboratoriju

Tema rada je prihvaćena na X. (desetoj) redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2015./2016. održanoj 12. srpnja 2016.

Mentor: doc. dr. sc. Ivana Flanjak

Ispitivanje sposobnosti ispitnog laboratorija kroz međulaboratorijske usporedbe

Ivana Maršan Jukić, 328-DI

Sažetak:

U radu je opisan sustav osiguranja pouzdanosti rezultata analiza hranjivih tvari u prehrambenim proizvodima. Sustav se provodi preko intervalnog provođenja međulaboratorijskih ispitivanja u svrhu potvrde točnosti rezultata analiza provedenih u ispitnom laboratoriju. Sam sustav provođenja međulaboratorijskih ispitivanja je jedan od integralnih zahtjeva norme HRN EN ISO/IEC 17025:2007 Opći zahtjevi za osposobljenost ispitnih i umjernih laboratorija. Kontrolu uspostavljenosti navedene norme u laboratoriju provodi Hrvatska Akreditacijska Agencija, certificirana od strane Europske organizacije za akreditaciju. Međulaboratorijsko ispitivanje, kao takvo, predstavlja neovisnu vanjsku ocjenu sposobnosti analitičkog laboratorija u izvođenju rutinskih analiza. U svrhu osiguravanja nepristranosti, pri određivanju točnosti rezultata ispitnog laboratorija koristi se isključivo grupna statistička obrada unesenih rezultata razmjerno velike skupine ispitnih laboratorija koji u isto vrijeme provode ispitivanja na identičnom uzorku. Na osnovu dobivenih rezultata dva organizatora ispitivanja sposobnosti, laboratorij je dokazao svoju osposobljenost za provedbu aktivnosti. Za jedan ispitivani parametar, dobiveni rezultat pokazao se nezadovoljavajućim te je potrebno provesti popravne radnje kako bi se ispravile nesukladnosti u rutinskom radu laboratorija.

Ključne riječi: međulaboratorijske usporedbe, osiguranje kvalitete rezultata, laboratorij, hrana

Rad sadrži: 45 stranica
15 slika
10 tablica
4 priloga
48 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:

- | | |
|---|---------------|
| 1. prof. dr. sc. Ljiljana Primorac | predsjednik |
| 2. doc. dr. sc. Ivana Flanjak | član-mentor |
| 3. prof. dr. sc. Daniela Čačić Kenjeric | član |
| 4. prof. dr. sc. Mirela Kopjar | zamjena člana |

Datum obrane: 14. srpnja 2017.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Food and Nutrition Research
Subdepartment of Food Quality
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Graduate program Food science and nutrition

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Laboratory Quality Management

Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. X. held on July 12th, 2016.

Mentor: *Ivana Flanjak, PhD*, assistant prof.

LABORATORY PROFICIENCY TESTING BY MEANS OF INTERLABORATORY COMPARISON

Ivana Maršan Jukić, 328-DI

Summary:

In this study, a results reliability insurance system of nutritive value of food is described and presented. The system is upheld through repetitive performance of proficiency testing in purpose of authentication of analytical laboratory's results accuracy. The proficiency testing system is one of integral demands of the norm HRN EN ISO/IEC 17025:2007 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. A control of implementation of this norm is performed by Croatian Accreditation Agency, certified by European Co-operation for Accreditation. Proficiency testing, per se, presents an external independent assessment of analytical laboratory's capabilities in conducting routine analyses. To ensure its impartiality of information, determination of analytical lab's accuracy is based only on statistical control of results. The results come from a fairly large group of laboratories that perform analyses on the identical sample at the same time. Based on the obtained results, laboratory has proved its competence in assuring the quality of results. For one parameter determined in this study that the obtained result found to be unsatisfactory, the corrective actions shall be implemented in order to correct the nonconforming work.

Key words: interlaboratory comparison, results quality assurance, laboratory, food

Thesis contains: 45 pages
15 figures
10 tables
4 supplements
48 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | | |
|----|---|--------------|
| 1. | <i>Ljiljana Primorac</i> , PhD, prof. | chair person |
| 2. | <i>Ivana Flanjak</i> , PhD, assistant prof. | supervisor |
| 3. | <i>Daniela Čačić Kenjeric</i> , PhD, prof. | member |
| 4. | <i>Mirela Kopjar</i> , PhD, prof. | stand-in |

Defense date: July 14th, 2017.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. OSIGURANJE KVALITETE REZULTATA ISPITIVANJA	4
2.2. ISPITIVANJE SPOSOBNOSTI.....	6
2.2.1. Vrste ispitivanja sposobnosti.....	7
2.2.2. Organizatori ispitivanja sposobnosti	9
2.2.3. Statistička obrada podataka	14
2.2.4. Opis kruga ispitivanja sposobnosti	18
3. EKSPERIMENTALNI DIO	20
3.1. ZADATAK	21
3.2. ISPITIVANJE SPOSOBNOSTI LABORATORIJA-ORGANIZATOR LGC.....	21
3.3. ISPITIVANJE SPOSOBNOSTI LABORATORIJA-ORGANIZATOR AGR.....	23
4. REZULTATI I RASPRAVA	24
4.1. REZULTATI KRUGA ISPITIVANJA SPOSOBNOSTI-ORGANIZATOR LGC.....	25
4.2. REZULTATI KRUGA ISPITIVANJA SPOSOBNOSTI-ORGANIZATOR AGR.....	36
5. ZAKLJUČCI.....	38
6. LITERATURA.....	40
7. PRILOZI	46

Popis oznaka, kratica i simbola

EA	Europska organizacija za akreditaciju (engl. European Co-operation for Accreditation)
HAA	Hrvatska Akreditacijska agencija
ILAC	Međunarodna organizacija za akreditaciju laboratorija (engl. International Laboratory Accreditation Co-operation)
ISO	Međunarodna organizacija za standardizaciju (engl. International Organization for Standardization)
JSHC	J. S. Hamilton Croatia d.o.o., PJ1 Laboratorij (bivši Labo Sano d.o.o.)
TOS	Tijelo za ocjenjivanje sukladnosti

1. UVOD

U svijetu ispitnih i umjernih laboratorija, uključujući i medicinske laboratorije, kao najprikladnije sredstvo za praćenje rada tijela za ocjenjivanje sukladnosti (TOS) pokazali su se programi ispitivanja sposobnosti u obliku vanjske, neovisne procjene kvalitete ili programi međulaboratorijskih usporedbi. Međutim, treba napomenuti da to nije isključivi način praćenja kvalitete rezultata. Unutarnje (interne) mjere također mogu u velikoj mjeri osigurati pouzdane izlazne rezultate analiza (HAA, 2015a; Knežević, 2007).

Kombinirajući vanjske i unutarnje mjere praćenja i kontrole rezultata, tijela za ocjenjivanje sukladnosti dokazuju svojim krajnjim korisnicima usluga, nadležnim državnim tijelima a i akreditacijskom tijelu, u Hrvatskoj je to Hrvatska Akreditacijska Agencija (HAA), svoju osposobljenost za provedbu njegovih aktivnosti (HAA, 2015a). Kao tijela za ocjenjivanje sukladnosti navode se ispitni laboratoriji, umjerni laboratoriji, medicinski laboratoriji, inspeksijska i certifikacijska tijela (Sierra-Amor i López-Martínez, 2007; Vrebčević i sur., 2010; Grgić, 2013; Bošnjak, 2016).

Međulaboratorijska ispitivanja se provode prvenstveno kao vanjska kontrola svih metoda koje provode laboratoriji, bile to akreditirane metode, normirane metode, interne metode ispitivanja koje je laboratorij sam razradio i validirao ili pak metode preporučene od uvažene organizacije kao npr. AOAC international (Lagunas-Allué i sur., 2012; Dehouck i sur., 2015). Jedne od metoda ispitivanja su i analize prehrambenih proizvoda odnosno određivanje njihove hranjive vrijednosti. Ispitni analitički laboratoriji u Hrvatskoj, rijetko akreditiraju cijeli spektar analiza predviđen za određivanje hranjivih tvari u prehrambenim proizvodima. Stoga se od strane kupca takve usluge često postavlja pitanje – kako mogu biti siguran u točnost rezultata analize koja nije nužno normirana niti akreditirana? Odgovor se krije u sustavnom dokazivanju kvalitete i pouzdanosti rezultata korištenjem organiziranih, neovisnih međulaboratorijskih ispitivanja tj. usporedbi, najčešće ponuđenih od strane neovisnih tržišnih ponuđača međulaboratorijskih ispitivanja.

Zadatak ovog rada je bio redovitom, planskom provedbom vanjske kontrole kvalitete kroz ispitivanje sposobnosti tj. međulaboratorijske usporedbe dokazati točnost i preciznost izvođenja ispitnih analiza laboratorija, za iskazivanje hranjivih vrijednosti prehrambenih proizvoda.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. OSIGURANJE KVALITETE REZULTATA ISPITIVANJA

Laboratoriji, neovisno da li je riječ o ispitnim ili umjernim, prilikom implementacije sustava upravljanja kvalitetom oslanjaju se na zahtjeve koje postavlja norma HRN EN ISO/IEC 17025:2007 Opći zahtjevi za osposobljenost ispitnih i umjernih laboratorija (HZN, 2007). Ispunjavanjem zahtjeva norme HRN EN ISO/IEC 17025 laboratorij stječe sigurnost da su okviri njegova djelovanja takvi da osigurava kvalitetu svojega rada. Osim navedenog, jedan od bitnih razloga zbog kojeg laboratoriji primjenjuju navedenu normu je postizanje statusa akreditiranoga tijela jer kao akreditirani laboratoriji stječu prednost na tržištu usluga dokazujući svoju osposobljenosti, ne samo svojim kupcima nego i upravnim tijelima, u cilju dobivanja ovlaštenja za provođenje određenih analiza (Grgić, 2013; 2017). Međutim, postoje i laboratoriji koji sami radi sebe odluče primjenjivati zahtjeve norme HRN EN ISO/IEC 17025 kako bi bili sigurni da je njihov rad prepoznat na tržištu bez obzira na akreditaciju (Popijač, 2016).

Norma HRN EN ISO/IEC 17025 je striktna u svojim zahtjevima osiguranja kvalitete. Zahtjevi se između ostalog odnose na definiranje politike i sustava kvalitete, na održavanje sustava te dokumentiranost procesa. Tehnički aspekti norme su naglašeni u smislu osposobljenosti osoblja, opremljenosti laboratorija, provođenja dobre laboratorijske prakse, analize podataka, popravnih i preventivnih radnji i preispitivanja upravljanja. Laboratorij u svom radu može koristiti različite metode ispitivanja ili umjeravanja. To mogu biti normirane metode ispitivanja, metode objavljene od strane tehničkih organizacija, metode objavljene u znanstvenim tekstovima ili časopisima, metode koje je utvrdio proizvođač opreme, metode koje je razvio sam laboratorij ili neke druge nenormirane metode. Ako laboratorij koristi metode koje su nenormirane, koje je sam razvio, normirane metode izvan njihovog područja primjene ili preinačene normirane metode, tada ih mora validirati (HZN, 2007; Knežević, 2007; Dell’Arima, 2017).

Jedan od tehničkih zahtjeva je osiguranje kvalitete rezultata ispitivanja i umjeravanja. Postavljeni su zahtjevi prema kojima laboratorij mora imati postupke za kontrolu kvalitete koji služe za nadzor nad valjanošću provedenih ispitivanja i umjeravanja. Jedan od načina ocjene kvalitete rezultata ispitivanja je i sudjelovanje u programima međulaboratorijskih usporedaba ili ispitivanjima sposobnosti (HZN, 2007; Knežević, 2007; Marinčić i Barišić, 2012, Pejović, 2014). U publikaciji Pravila za međulaboratorijske usporedbe HAA-Pr-2/6 (u daljnjem

tekstu: Pravila), HAA (2015a) navodi da je međulaboratorijska usporedba: organizacija, izvedba i vrednovanje mjerenja ili ispitivanja istih ili sličnih predmeta ispitivanja u dva ili više laboratorija prema unaprijed određenim uvjetima, dok je ispitivanje sposobnosti vrednovanje izvedbe sudionika prema unaprijed utvrđenim kriterijima pomoću međulaboratorijskih usporedbi. Osim ispitivanja sposobnosti, laboratorij može dokazati tehničku osposobljenost i u drugim međulaboratorijskim usporedbama:

- za vrednovanje karakteristika izvedbi metode,
- za određivanje karakteristika referentnog materijala,
- za usporedbu rezultata dvaju ili više laboratorija na njihovu vlastitu inicijativu,
- za potporu izjava o ekvivalentnosti mjerenja nacionalnih mjeriteljskih instituta (HAA, 2015a).

Navedena pravila su krovni dokument akreditiranim laboratorijima ili onima koji to žele postati u smislu načina dokazivanja svoje tehničke osposobljenosti. Prema Pravilima, ispitni laboratorij mora imati razrađenu, podacima popraćenu i protokoliranu politiku osiguranja kvalitete svojih ispitnih rezultata (HAA, 2015a). Takva politika je najčešće opisana u laboratorijskom dokumentu „Priručnik kvalitete“. Razrađeni laboratorijski postupci moraju osiguravati propisane načine kontrole kvalitete te detaljno opisanu razinu i učestalost provođenja ispitivanja sposobnosti sa definiranim izborom ispitnih shema i drugih načina kontrole rezultata. Jedna od obveza je i definiranje naknadnih radnji ukoliko dođe do nezadovoljavajućih rezultata pri međulaboratorijskom ispitivanju (HAA, 2015a; Knežević, 2007). HAA u svojim dokumentima ne propisuje učestalost sudjelovanja u ispitivanjima sposobnosti, ali zahtjeva sudjelovanje barem u jednoj shemi prije dodjele akreditacije i to minimalno u jednoj tehničkoj poddisciplini te nakon akreditacije održavanje svoje tehničke osposobljenosti u skladu sa svojom strategijom kontrole kvalitete (HAA, 2015b). U Uputama za određivanje razine i učestalosti sudjelovanja u ispitivanjima sposobnosti HAA-Up-1/1 (u daljnjem tekstu: Uputa) navedeni su načini kako laboratoriji mogu razviti svoju strategiju kontrole kvalitete. Navedena Uputa harmonizirana je sa uputama međunarodnih organizacija, Međunarodne organizacije za akreditaciju laboratorija (ILAC), Europske organizacije za akreditaciju (EA), Europske udruge kemijskih laboratorija (EURACHEM) (Grgić, 2013; HAA, 2015b).

2.2. ISPITIVANJE SPOSOBNOSTI

U Pravilima definirani su osnovni nazivi i definicije vezani za ispitivanje sposobnosti:

- Vanjska procjena kvalitete jesu ispitivanja sposobnosti i druge vanjske procjene izvedbi koje se mogu proširiti kroz sve faze ispitnog ciklusa, uključujući i tumačenje rezultata.
- Organizator ispitivanja sposobnosti je organizacija koja preuzima odgovornost za sve zadatke razvoja i izvedbe sheme ispitivanja sposobnosti.
- Sudionik je laboratorij, organizacija ili osoba koja zaprima predmete ispitivanja sposobnosti i dostavlja rezultate organizatoru ispitivanja sposobnosti radi procjene.
- Shema ispitivanja sposobnosti je ispitivanje sposobnosti dizajnirano i izvedeno u jednom ili više krugova u specifičnom području ispitivanja, mjerenja, umjeravanja ili inspekcija.
- Krug ispitivanja sposobnosti je jedan kompletan ciklus raspodjele predmeta ispitivanja te vrednovanja i izvještavanja sudionika o rezultatima.
- Predmet ispitivanja sposobnosti je uzorak, proizvod, artefakt, referentni materijal, dio opreme, mjeriteljski etalon, skup podataka ili drugih informacija upotrijebljen za ispitivanja sposobnosti.
- Poddisciplina predstavlja područje tehničke osposobljenosti definirano najmanje jednom mjernom tehnikom, svojstvom i predmetom koji su međusobno povezani.
- Razina sudjelovanja je broj poddisciplina koje neka organizacija utvrdi unutar svog područja rada, i nadalje, broj određenih ispitivanja sposobnosti koje treba uzeti u obzir u pogledu sudjelovanja.
- Učestalost sudjelovanja je mjera sudjelovanja u ispitivanjima sposobnosti za neku određenu poddisciplinu.
- Izvedba je pokazatelj uspješnosti procesa ili načina funkcioniranja ili rada.
- Osiguranje kvalitete obuhvaća sveukupne mjere sustava kvalitete koje osiguravaju odgovarajuće povjerenje da će zahtjevi kvalitete biti ispunjeni.

- Prikladnost za primjenu je stupanj do kojeg podaci dobiveni mjernim procesom omogućuju donošenje ispravnih odluka za stanovitu svrhu (HAA, 2015a).

2.2.1. Vrste ispitivanja sposobnosti

Postoje različite vrste shema ispitivanja sposobnosti koje su svrstane u nekoliko kategorija. Kategorije obuhvaćaju podjelu ispitivanja sposobnosti prema:

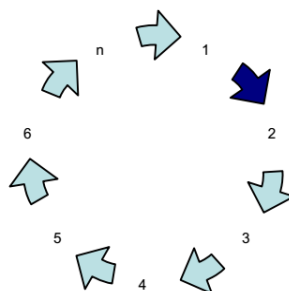
- raspodjeli predmeta ispitivanja,
- vrsti rezultata ispitivanja ili mjerenja,
- prema učestalosti provedbe i
- prema fazi obrade predmeta ispitivanja sposobnosti (EURACHEM, 2011; Grgić, 2013; HAA, 2015a).

Ovisno o svrsi i cilju primjenjuje se određena vrsta ispitivanja sposobnosti. Vrste ispitivanja sposobnosti prema kategorijama prikazane su u **Tablici 1**.

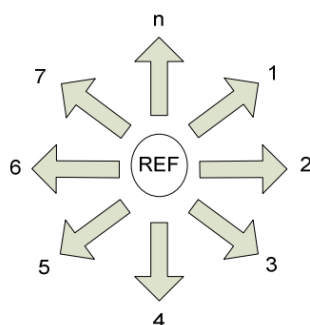
Tablica 1 Sheme ispitivanja sposobnosti prema kategorijama (Grgić, 2013)

Kategorija	Sheme ispitivanja sposobnosti
Raspodjela predmeta	-slijedne -istodobne
Vrsta rezultata	-kvalitativne -kvantitativne -tumačne
Učestalost provedbe	-jednokratne -kontinuirane
Faza obrade predmeta	-predanalitičke -analitičke -postanalitičke

Alternativni nazivi za slijedne (**Slika 1**) odnosno istodobne (**Slika 2**) kategorije ispitivanja su kružni odnosno zvjezdasti tip (Fortuna, 2010; HAA, 2015a).



Slika 1 Grafički prikaz slijedne (kružne) sheme (HAA, 2015a)



Slika 2 Grafički prikaz istodobne (zvjezdaste) sheme (HAA, 2015a)

Laboratoriji koji imaju razrađen sustav osiguranja kvalitete dužni su istražiti dostupnost ispitnih shema, utvrditi njihovu adekvatnost za analizu u pitanju te potvrditi njihovo provođenje u skladu sa svojim dugoročnim planom kontrole kvalitete svojih rezultata. Sukladno Uputama (HAA, 2015b) preporuka je izrada godišnjeg i petogodišnjeg plana međulaboratorijskih usporedbi. Primjeri godišnjeg i petogodišnjeg plana međulaboratorijskih usporedbi ispitnog analitičkog laboratorija prikazani su u **Prilozima 1 i 2**.

Provjera dostupnosti samih ispitnih shema relativno je lak zadatak uzevši u obzir da većina organizatora ispitivanja sposobnosti na tržištu osigurava direktan internetski pristup detaljima samih shema u ponudi te njihovom vremenskom rasporedu. Veliki broj shema dostupan je više puta tijekom jedne godine, no postoje i neke ispitne sheme koje nisu tako učestale stoga se od ispitnog laboratorija očekuje višegodišnji plan sudjelovanja u međulaboratorijskim ispitivanjima (BIPEA, 2017; FAPAS, 2017).

Također, treba reći da postoje i analize za koje trenutno ne postoje sheme za međulaboratorijsko ispitivanje u ponudama tržišnih organizatora (npr. ugljikovodici u vodi za ljudsku potrošnju). Za takve slučajeve od laboratorija se očekuje pojačana unutarnja kontrola, te ukoliko je moguće, međulaboratorijska usporedba sa minimalno jednim suradničkim laboratorijem koji provodi istovjetnu analizu (Muminović i sur., 2011).

2.2.2. Organizatori ispitivanja sposobnosti

Začetci ispitivanja sposobnosti koji se danas koriste počinju nakon Drugog svjetskog rata u Sjedinjenim Američkim Državama (SAD) i to u kliničkim medicinskim laboratorijima. 1949. godine osnovana je tvrtka Sunderman ispitivanja sposobnosti u sklopu Društva patologa Virginije. Usluga se provodila na način da su se dvije ampule koje sadrže različite serume slale sudionicima prvog dana svakog mjeseca za analizu jednog ili više kemijskog parametra koji se obično analiziraju u kliničkom laboratoriju. Sudionicima se savjetovalo da izvrše analize na dan zaprimanja uzoraka, te da prijave svoje rezultate na pripremljenom obrascu. Petnaestog dana u mjesecu, svaki sudionik dobio je mjesečni izvještaj koji je uključivao statistički obrađene rezultate svih prijavljenih laboratorija (Sunderman, 1992; Stull i sur., 1998). U SAD-u organizatori sposobnosti su napravili veliki pomak time što su kroz nacionalne regulative uveli standarde u kliničkim laboratorijima (CLIA) (Stull i sur., 1998). Trebalo je dugih 35 godina da cijela priča zaživi i na drugim područjima ispitivanja. Örnemark i sur. (2001) navode kako su Nizozemska, Australija, Finska, Danska, Belgija i SAD vrlo rano prihvatile prijedlog akreditacije organizatora ispitivanja sposobnosti kao način harmoniziranja usluga prema laboratorijima. 2000. godine na sastanku radnih skupina Europske udruge kemijskih laboratorija (EURACHEM) raspravljalo se o shemama ispitivanja sposobnosti i akreditaciji organizatora ispitivanja. Revidirani ISO/IEC Vodič 43-1 (ISO, 1997) i ILAC Vodič (ILAC, 2000) doprinijeli su harmonizaciji organizatora sposobnosti. Protokoli statističkih obrada podataka su također uvelike doprinijeli standardizaciji shema ispitivanja sposobnosti. Iako se do tada pokazalo da je standardizacija organizatora ispitivanja sposobnosti dala velike pomake, još uvijek konsenzus stručnjaka nije iznašao dobar razlog da se uvede obavezna akreditacija organizatora sposobnosti. Objašnjenja su dana u tome da će akreditacija imati utjecaj na laboratorije prvenstveno u negativnom smislu zbog povećanja

troškova koji će se odraziti na kupce usluga (Örnemark i sur., 2001). Eptis baza je najveća baza akreditiranih i neakreditiranih organizatora ispitivanja sposobnosti u širokom rasponu tehničkih disciplina. U ispitnom analitičkom laboratoriju za hranu tvrtke J. S. Hamilton Croatia d.o.o. (JSHC) najčešće se koriste usluge europskih organizatora ispitivanja sposobnosti LGC Standards Proficiency Testing, BIPEA, Eurofins Food & Agro Testing Norway AS, te FAPAS Fera Science Ltd.

Danas postoje mnogi modeli koji se koriste za organiziranje ispitivanja sposobnosti diljem svijeta. Temeljena na ISO/IEC vodiču 43 objavljena je norma EN ISO/IEC 17043:2010 Ocjenjivanje sukladnosti-Opći zahtjevi za ispitivanje sposobnosti, koja ima status i hrvatske norme HR EN ISO/IEC 17043:2010 (HZN, 2010b). Po prvi put se utvrđuju opći zahtjevi za osposobljenost organizatora shema ispitivanja sposobnosti kao i razvoj i provođenje shema ispitivanja sposobnosti. Ovom normom su postavljeni općeniti zahtjevi shema ispitivanja sposobnosti u bilo kojem tehničkom području primjene. Kao takva norma je prepoznata na međunarodnoj razini te su je akreditacijska tijela širom svijeta prihvatila kao kriterij za akreditaciju organizatora ispitivanja sposobnosti. Jedan od važnijih čimbenika kojeg laboratoriji trebaju uzeti u obzir prilikom izbora shema ispitivanja sposobnosti je da su te sheme u skladu sa zahtjevima HRN EN ISO/IEC 17043 (HZN, 2010b; Grgić 2013). Norma se sastoji od općeg i tehničkog dijela. Opći dio norme odnosi se na zahtjeve koje se tiču organizacije, politike kvalitete kao i samu provedbu i dokumentiranost. Ono što ova norma nalaže je dizajn shema ispitivanja sposobnosti, izbor metoda ili postupka, provođenje shema ispitivanja sposobnosti, analizu podataka i vrednovanja rezultata ispitivanja sposobnosti, način izvještavanja, komunikacije sa sudionicima, te povjerljivosti (HZN, 2010b; LGC, 2015).

Planiranje prvi je korak pri razvoju i provođenju sheme ispitivanja sposobnosti. Prije samog početka sheme ispitivanja sposobnosti organizator ispitivanja sposobnosti mora dokumentirati plan koji obuhvaća ciljeve, svrhu i osnovni dizajn. Nadalje, mora utvrditi i planirati one procese koji izravno utječu na kvalitetu sheme ispitivanja sposobnosti i mora osigurati da se oni provode u skladu s propisanim postupcima. Nakon toga slijedi priprema predmeta sposobnosti. Predmeti ispitivanja sposobnosti moraju biti usporedivi i moraju se osigurati svi potrebni postupci da se to postigne. Ispitivanja homogenosti i stabilnosti provode se kako bi se osiguralo da je predmet ispitivanja sposobnosti odgovarajući za shemu ispitivanja sposobnosti, jer on mora biti homogen i stabilan kako bi se osiguralo da ne dolazi

do njegovih značajnih promjena tijekom provođenja ispitivanja sposobnosti (HZN, 2010b; Zogović Karajović i sur., 2009). Trogrlić i sur. (2009) ističu važnost pripreme uzoraka kao značajni parametar koji utječe na rezultat s obzirom da uzorci koji nisu homogeni ne mogu osigurati da svaki sudionik sheme zaprimi uzorke usporedivih vrijednosti. Statistički dizajn obuhvaća proces planiranja, prikupljanja, analize i izvještavanja o podacima sheme ispitivanja sposobnosti. Statistički dizajn se zasniva na ciljevima sheme ispitivanja sposobnosti kao što je otkrivanje određene vrste pogrešaka s određenom snagom ili određivanje dodijeljenih vrijednosti s propisanom mjernom nesigurnosti (HZN, 2010b; Marinčić i Barišić, 2012). Dodijeljena vrijednost se može utvrditi na više načina, ovisno o dizajnu sheme ispitivanja sposobnosti, a organizator ispitivanja sposobnosti mora osigurati da sudionici ne mogu dobiti prednost od ranog objavljivanja dodijeljene vrijednosti (HAA, 2015b; Handayani i sur., 2015).

Dodijeljena vrijednost se može odrediti na nekoliko načina, a najčešće se koriste:

1. **Određivanje dodijeljene vrijednosti prije isporuke predmeta ispitivanja sposobnosti**

Kroz uporabu poznatih vrijednosti - predmet ispitivanja sposobnosti se priprema na način da se komponente miješaju u određenim omjerima ili se dio komponente dodaje osnovnom materijalu. Dodijeljena vrijednost se određuje izračunom iz vrijednosti masa komponenti ili poznate koncentracije. Osnovni materijal ne smije imati, kao svoj sastavni dio, dodavanu komponentu odnosno njena koncentracija mora biti poznata. U slučajevima kada se dodaje komponenta u tragovima osnovnom materijalu koji je u krutoj fazi teško se dobiva homogenost predmeta ispitivanja sposobnosti. Nadalje, iako su komponente i materijal slični ili isti dodana komponenta može biti slabije vezana u strukturu osnovnog materijala nego što je u svom prirodnom obliku tako da iskorištenje dodane komponente može biti lažno povišeno. Mjerna nesigurnost se određuje iz mjerne nesigurnosti koncentracija komponenti, međutim ako dolazi npr. do promjene udjela vlage ili slično, pri miješanju komponenata to se mora uzeti u obzir kod procjene mjerne nesigurnosti. Ova metoda je jednostavna i poželjna ukoliko je predmet ispitivanja sposobnosti homogena tekućina a komponenta je čista otopina. Međutim, metoda nije prikladna za krute materijale gdje je komponenta već prisutna u izvornom obliku.

Uporabom certificiranih referentnih materijala - predmet ispitivanja sposobnosti je certificirani referentni materijal te je, u ovom slučaju, dodijeljena vrijednost i pridružena

mjerna nesigurnost identična dodijeljenoj vrijednosti i mjernoj nesigurnosti certificiranog referentnog materijala. Ukoliko je certificirani referentni materijal dostupan u dovoljnim količinama tada se može koristiti ovaj način određivanja dodijeljene vrijednosti jer je brz i jednostavan i ne ovisi o rezultatima sudionika ispitivanja a odgovarajuća sljedivost za referentnu vrijednost je automatski osigurana. Međutim, postoje i nedostaci određivanja dodijeljene vrijednosti ovim putem. Certificirani referentni materijali obično nisu dostupni u dovoljnim količinama i/ili po povoljnim cijenama za redovito korištenje u ispitivanju sposobnosti. Osim toga sudionici ih mogu lako prepoznati te tako utjecati na rezultat. Ispitivanja sposobnosti su vrijedan alat u osiguranju kvalitete rezultata ispitivanja a pogotovo u analitičkim laboratorijima gdje su referentni materijali oskudni ili nisu dostupni.

Uporabom referentnih materijala – predmet ispitivanja sposobnosti je referentni materijal koji se ispituje nekoliko puta uz odgovarajuće certificirane referentne materijale koji imaju sljedivost, i to nasumično, u uvjetima ponovljivosti s malom mjernom nesigurnošću. Dodijeljena vrijednost se dobiva umjeravanjem s certificiranim referentnim materijalom. Referentni materijali moraju biti usko usporedivi s certificiranim referentnim materijalima s obzirom na vrstu uzorka, koncentraciju, mogućnost razdjeljivanja analita, itd. U praksi je teško utvrditi da li su certificirani referentni materijali u svakom pogledu dovoljno slični s predmetima ispitivanja sposobnosti. Ukoliko su različiti ta različitost mora biti uključena u izračun mjerne nesigurnosti za dodijeljenu vrijednost što je u praksi teško odrediti.

Mjerenjem u referentnom laboratoriju - dodijeljena vrijednost i mjerna nesigurnost mogu se odrediti mjerenjem u odgovarajućem, referentnom laboratoriju pri čemu se u laboratoriju koristi metoda s malom mjernom nesigurnošću. Može se reći da je ovaj način određivanja dodijeljene vrijednosti identičan korištenju certificiranih referentnih materijala. Prednost ovog načina određivanja dodijeljene vrijednosti je u tome da se materijal učinkovito prilagođava zahtjevima sheme a glavni nedostatak je taj što može zahtijevati nesrazmjeran napor i dodatni trošak ako je potrebno dodatno istraživanje za validiranje metoda za predmet ispitivanja sposobnosti ili za uklanjanje mogućih značajnih smetnji.

2. Definiranje dodijeljene vrijednosti iz podataka ispitivanja sposobnosti

Uporabom dogovorenih vrijednosti od ekspertnog sudionika – skupina ekspertnih sudionika (najčešće referentnih laboratorija) referentnim metodama analizira predmet ispitivanja sposobnosti te dogovorom definiraju dodijeljenu vrijednost. Prednost ove metode je što se na ovaj način osigurava i provjera između samih ekspertnih sudionika što pomaže u sprječavanju grubih pogrešaka. U praksi se pokazalo da je potreban veliki napor da bi se postigao dogovor i mala mjerna nesigurnost, otprilike jednako onome što je potrebno za potvrdu referentnog materijala. Osim navedenog, ukoliko referentni laboratoriji koriste rutinsku proceduru za analizu predmeta ispitivanja sposobnosti, njihovi rezultati će u prosjeku biti bolji u odnosu na većinu sudionika ispitivanja sposobnosti. Nadalje, kako je broj dostupnih referentnih laboratorija malen, nesigurnost i/ili varijabilnost dogovora istih može biti dovoljno velika te može imati utjecaj na ishod ispitivanja sposobnosti. U slučajevima gdje se koristi ova metoda za određivanje dodijeljene vrijednosti ista se dobiva izračunom robusnog prosjeka rezultata skupine ekspertnih sudionika.

Uporabom dogovorenih vrijednosti sudionika – predmet ispitivanja se raspodjeljuje svim sudionicima. Dodijeljena vrijednost se statistički određuje izračunom robusnog prosjeka rezultata svih sudionika. Ideja ove metode nije da se svi sudionici dogovore unutar granica određenih preciznošću ponovljivosti već da su postignuti rezultati većine nepristrani te da je disperzija rezultata prepoznatljiva. Da bi se dobila dodijeljena vrijednost koristi se mjera središnje sklonosti rezultata te standardna pogreška kao procjena mjerne nesigurnosti. Prednosti uporabe dogovorenih vrijednosti sudionika uključuju niske troškove jer određivanje dodijeljene vrijednosti ne zahtijeva dodatni analitički rad. Dugogodišnje iskustvo u praksi je pokazalo da su dogovorene vrijednosti sudionika obično vrlo blizu pouzdanim metodama kao što su uporaba poznatih vrijednosti, uporaba dogovorenih vrijednosti od ekspertnog sudionika ili preko referentne vrijednosti, bilo preko certificiranih referentnih materijala ili referentnih laboratorija. Glavni nedostaci uporaba dogovorenih vrijednosti sudionika su ovisnost o rezultatima sudionika i to da mjerna nesigurnost može biti prevelika ako je broj sudionika ispitivanja sposobnosti mali. Ovisnost o rezultatima sudionika ima dva potencijalna učinka: dodijeljena vrijednost se definira na osnovu svih rezultata i utjecajem većine neki

sudionici mogu nepravedno imati ekstremnu z-vrijednost. Kada je broj sudionika ispitivanja manji od oko 15, čak i statistička mjerna nesigurnost dogovorenih vrijednosti sudionika bit će nepoželjno visoka, a z-vrijednosti smanjene (ILAC, 2006; HZN, 2010b; HAA, 2015a; Handayani i sur., 2015).

U Republici Hrvatskoj, za sada jedini akreditirani laboratorij po novoj akreditacijskoj shemi akreditacije organizatora ispitivanja sposobnosti prema zahtjevima HRN EN ISO/IEC 17043:2010 je tvrtka Ekonerg d.o.o., Odjel za mjerenja i analitiku, Laboratorij za zrak, Jedinica za ispitivanje sposobnosti, Koranska 5, 10000 Zagreb i to za ispitivanja sposobnosti u području ispitivanja kvalitete zraka (Grgić, 2013). S druge strane, postoji određeni broj laboratorija koji organiziraju međulaboratorijske usporedbe u širokom rasponu tehničkih disciplina, od kojih su za analizu hrane valja spomenuti: Laboratoriji za kontrolu kvalitete i zdravstvenu ispravnost tvrtke Podravka d.d., Referentni laboratorij za mlijeko i mliječne proizvode Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu te Euroinspect Croatia kontrolu d.o.o. (Škudar Sablek i sur., 2005; Zamberlin i sur., 2008; Popijač, 2016).

2.2.3. Statistička obrada podataka

Da bi se harmonizirao način obrađivanja i iskazivanja rezultata sudionika shema ispitivanja sposobnosti ISO organizacija je 2005. godine izdala normu ISO 13528 Statističke metode pri ispitivanju sposobnosti putem međulaboratorijskih usporedbi kao dopunu ISO/IEC Vodiča 43-1:1997 Ispitivanje sposobnosti međulaboratorijskim usporedbama-1. dio: Priprema i provedba shema za ispitivanje sposobnosti (ISO, 1997). U 2010. godini ISO objavljuje normu ISO/IEC 17043:2010 koja je u potpunosti zamijenila ISO/IEC Vodič 43. Da bi dokument bio u skladu s ISO/IEC 17043:2010, drugo izdanje ISO 13528 je objavljeno u rujnu 2015. godine. Novo izdanje se fokusira više na statističkom dizajnu i analizama shema za ispitivanje osposobljenosti (Wong, 2016). Norma ISO 13528 primjenjuje robusne statističke metode koje su neosjetljive na mala odstupanja od temeljnih pretpostavki vezanih za temeljni model vjerojatnosti (Grgić, 2013). Kao i u svim parametrima validacije tako se i u statističkim metodama navode se izvedbene značajke kao što su točnost, istinitost, preciznost, otklon (bias), mjerna pogreška, izdvojena vrijednost, ekstremni rezultati, ponovljivost, obnovljivost (HAA, 2015a).

Rezultati ispitivanja sposobnosti često se moraju pretvoriti u statistički proračun izvedbe radi lakšeg tumačenja i mogućnosti usporedbe sa zadanim ciljevima. Cilj je da se utvrdi odstupanje od dodijeljene vrijednosti na način kako bi se omogućila usporedba s kriterijima izvedbe. Uobičajene formule za kvantitativne rezultate prikazane su u **Tablici 2**, dok su vrijednosti dva najčešće korištena pokazatelja statističkog vrednovanja rezultata (z-vrijednost i E_n -broj) prikazani u **Tablici 3** (HAA, 2015a).

Tablica 2 Statističke formule za kvantitativne rezultate (HAA, 2015a)

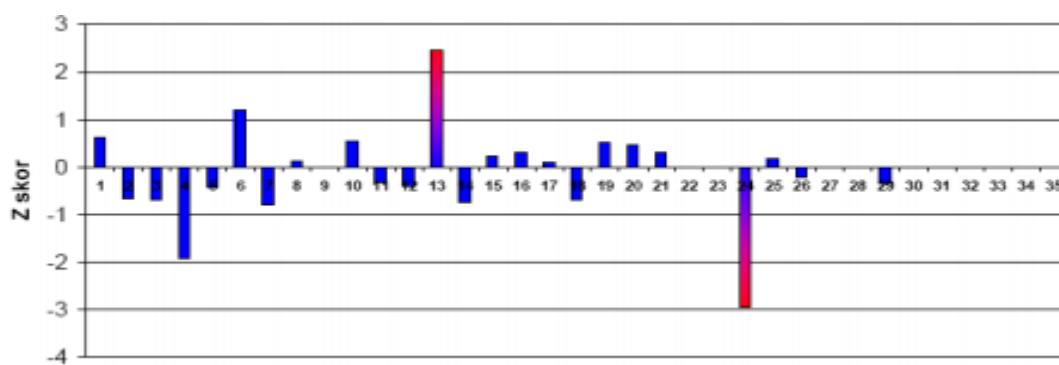
razlika	D	$D = (x - X)$	x - rezultat sudionika X - dodijeljena vrijednost
postotna razlika	$D_{\%}$	$D_{\%} = \frac{(x - X)}{X} \times 100$	
z-vrijednost	z	$z = \frac{(x - X)}{\hat{\sigma}}$	$\hat{\sigma}$ - standardno odstupanje ocjenjivanja sposobnosti
z'-vrijednost	z'	$z' = \frac{(x - X)}{\sqrt{\hat{\sigma}^2 + u_x^2}}$	u_x - mjerna nesigurnost dodijeljene vrijednosti
zeta vrijednost	ζ	$\zeta = \frac{(x - X)}{\sqrt{u_x^2 + u_X^2}}$	u_x - procjena mjerne nesigurnosti sudionikovog rezultata x
E_n -broj	E_n	$E_n = \frac{(x - X)}{\sqrt{U_x^2 + U_X^2}}$	U_x - proširena mjerna nesigurnost dodijeljene vrijednosti X (utvrđena u referentnom laboratoriju) U_X - proširena mjerna nesigurnost sudionikovog rezultata x
E_z vrijednost	E_z	$E_{z-} = \frac{x - (X - U_x)}{U_x}$ $E_{z+} = \frac{x - (X + U_x)}{U_x}$	

Kriteriji za vrednovanje izvedbe utvrđuju se nakon što se uzme u obzir uključuju li mjere izvedbe određena obilježja. Obilježja za vrednovanje izvedbe mogu biti određena konsenzusom stručnjaka, prikladnošću za primjenu ili statističkim određivanjem rezultata (Grgić, 2013).

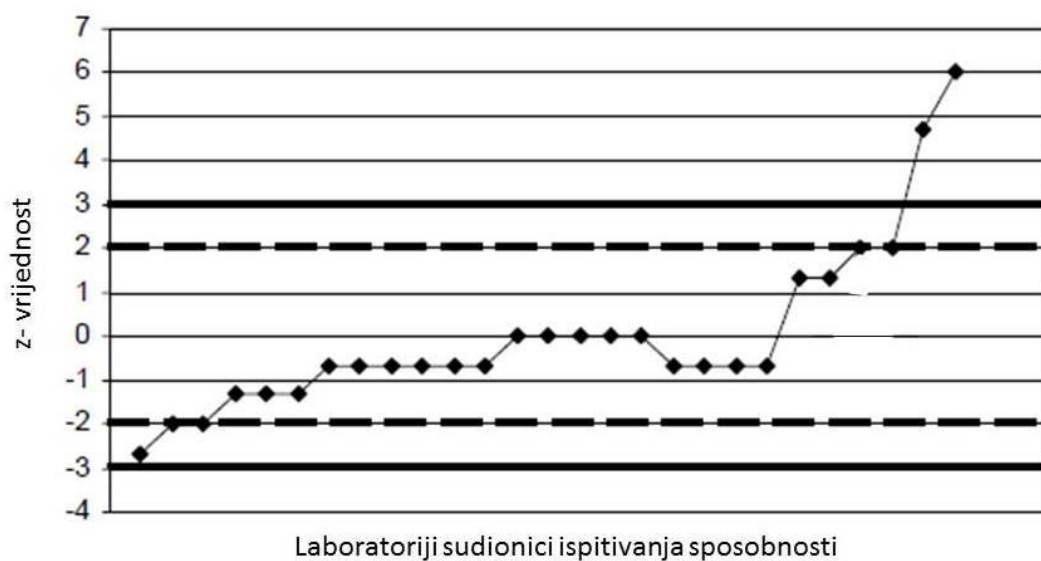
Tablica 3 Uobičajeni pokazatelji statističkog određivanja rezultata (Grgić, 2013)

z-vrijednost	
$ z \leq 2,0$	pokazuje “zadovoljavajući” rezultat izvedbe i ne daje signal;
$2,0 < z < 3,0$	pokazuje “upitan” rezultat izvedbe i daje upozoravajući signal;
$ z \geq 3,0$	pokazuje “nezadovoljavajući” rezultat izvedbe i daje signal za poduzimanje radnje;
E_n -broj	
$ E_n \leq 1,0$	pokazuje “zadovoljavajući” rezultat izvedbe i ne daje signal;
$ E_n > 1,0$	pokazuje “nezadovoljavajući” rezultat izvedbe i daje signal za poduzimanje radnje.

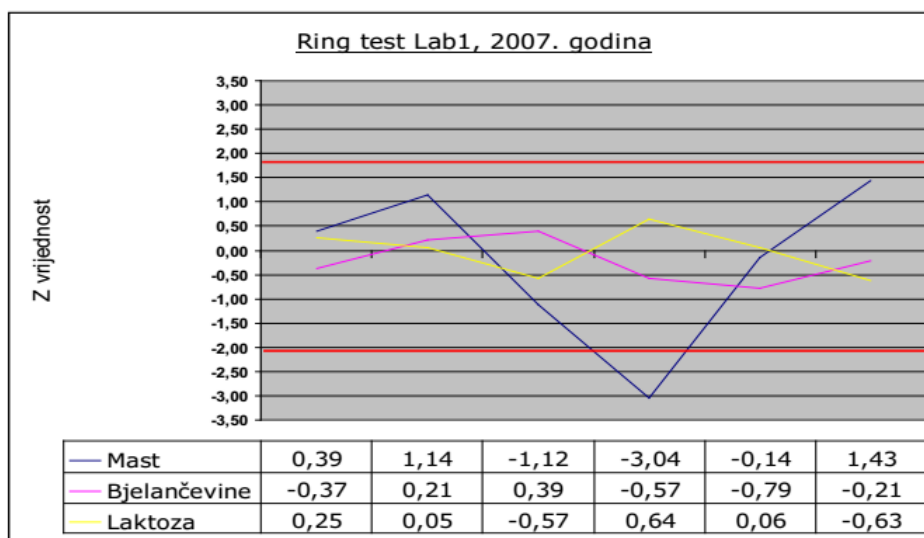
Kad god je to moguće, potrebno je koristiti grafičke prikaze izvedbe laboratorija, npr. histograme, stupčane grafikone pogrešaka, poredane grafikone z-vrijednosti kao što je prikazano na **Slikama 3-5** (Zamberlin i sur., 2008; Zogović Karajović i sur., 2009; Muminović i sur., 2011).



Slika 3 Grafički prikaz z-vrijednosti koji se odnosi na ispitivanje sadržaja vode u proizvodima od voća (Zogović Karajović i sur., 2009)



Slika 4 Rezultati ispitivanja sposobnosti bazirani na utvrđenoj z-vrijednosti (prilagođeno iz Muminović i sur., 2011)



Slika 5 Zbirne z-vrijednosti za laboratorij (Lab 1), godišnji prikaz (Zamberlin i sur., 2008)

2.2.4. Opis kruga ispitivanja sposobnosti

Organizatori ispitivanja koji ispituju kvalitetu ispitnih rezultata provode organizaciju cjelokupnog procesa izrade i provedbe sheme ispitivanja sposobnosti. Laboratoriji pritom postaju sudionici u njihovoj organiziranoj shemi ispitivanja sposobnosti. Jedan kompletiran ciklus međulaboratorijskog ispitivanja sposobnosti naziva se krug ispitivanja sposobnosti (Marinčić i Barišić, 2012; HAA, 2015a).

Samo izvođenje ispitivanja sposobnosti zasniva se na ustaljenom protokolu – planiranje, narudžba, izvođenje analize, prijava rezultata, zaprimanje statističkog izvještaja te izrada izvještaja u sudjelovanju (Stull i sur., 1998; Roberts, 1999). Kao što je već spomenuto, planiranje je sastavni dio kontrole kvalitete rezultata ispitnog laboratorija. Narudžba ispitne sheme najčešće se odvija popunjavanjem on-line digitalnog obrasca s podacima o izabranoj shemi. Nakon primitka potvrde o narudžbi u ispitni laboratorij pristižu uzorci za analizu sa detaljnim uputama o postupanju.

Organizator ispitne sheme dužan je osigurati adekvatne uvjete transporta ispitnih uzoraka iz razloga maksimalnog smanjenja moguće vanjske kontaminacije ili kemijsko-mikrobiološke aktivacije ispitnog uzorka. Jedino uz zajamčen takav pristup svi sudionici zaprimaju gotovo identičan uzorak. To je posebno bitno napomenuti za multiparametralne ispitne sheme, kakva je i sama analiza hranjivih vrijednosti, pošto i minimalna promjena na samo jednom parametru može uzrokovati značajna ukupna odstupanja na svim ostalim parametrima (npr. udio vode u uzorku). Ispitni laboratorij zatim pristupa izvođenju analiza čiju pouzdanost rezultata želi kontrolirati. Analitička metoda koja će se primijeniti ne mora nužno biti normirana, standardna, akreditirana niti referentna. Ispitivanje sposobnosti se ne provodi nužno u tu svrhu. Iz tog razloga, nakon što je analiza provedena, pri prijavi rezultata dostupan je širok izbor korištenih metoda na odabir, a često i opcija „vlastita metoda“ (interna metoda) odnosno metoda koju je laboratorij sam razvio i validirao. Prijava rezultata se najčešće (ne nužno) odvija putem on-line internetskog servisa za prijavu. Koristi se jednostavan sistem gdje se pomoću korisničkog imena i šifre vrši prijava na internet domenu organizatora ispitne sheme. Nakon upisivanja i slanja ispitnih rezultata, dolazi personaliziran odgovor u obliku statističke ocjene prema kriteriju prihvatljivosti dostavljenih rezultata. U velikom broju slučajeva sama shema ispitivanja sposobnosti posjeduje unaprijed zadane kriterije prihvatljivosti. Ti kriteriji se obično baziraju na dogovorenim graničnim vrijednostima

ili indeksima baziranim na numeričkoj statističkoj kalkulaciji. Pri kontroli kvalitete rezultata analize hranjivih vrijednosti najčešće se koriste kriteriji prihvatljivosti rezultata izraženi pomoću z-vrijednosti, koja je već objašnjena u odlomku 2.2.3. Statistička obrada rezultata. Takvi kriteriji su regularno prihvaćeni kako od strane kontrolnih tijela, poput HAA, tako i od naručitelja usluga laboratorija, a u konačnici, i pravnih ustanova ukoliko za to nastane potreba.

U ispitnim shemama koje sadrže manje od 5 ispitnih parametara, uspješno je samo sudjelovanje kod kojeg su svi parametri zadovoljili kriterij prihvatljivosti odnosno z-vrijednost. U ispitnim shemama koje sadrže 5 ili više ispitnih parametara, poput shema za ispitivanje hranjivih vrijednosti, uspješno je sudjelovanje kada više analiza od unaprijed definiranog broja ima zadovoljavajuću z-vrijednost, ne uključujući ponavljanja (HAA, 2015b).

U slučaju nezadovoljavanja ispitnih kriterija prihvatljivosti, laboratorij je dužan provesti uvid u potencijalni uzrok nezadovoljavanja kriterija te izvesti popravne radnje te vrednovati učinkovitost izvedenih popravnih radnji te o svemu navedenom voditi detaljne zapise (Grgić, 2013).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak rada bio je ispitati provedbu osiguranja kvalitete rezultata ispitivanja laboratorija J.S. Hamilton Croatia d.o.o., PJ1 Laboratorij (JSHC) kroz sudjelovanje u programima međulaboratorijskih usporedbi.

Za potrebe izrade eksperimentalnog dijela ovog rada korištene su usluge organizatora ispitivanja sposobnosti:

1. LGC Standards Proficiency Testing (LGC), 1 Chamberhall Business Park, Chamberhall Green, Bury Lancashire, BL9 0AP, UK,
2. Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet Zagreb, Zavod za mljekarstvo (AGR), referentni laboratorij za mlijeko i mliječne proizvode, Svetošimunska cesta 25, 10000 Zagreb.

3.2. ISPITIVANJE SPOSOBNOSTI LABORATORIJA-ORGANIZATOR LGC

Krug ispitivanja sposobnosti – 235.

Uzorak - gotovi obrok, interni broj 772.

Broj laboratorija - FC4977.

Uzorak je poslan od strane Organizatora ispitivanja sposobnosti LGC dana 02.11.2015., a zaprimljen u ispitni laboratorij 07.11.2015. Uz uzorak je dostavljen dokument o načinu rukovanja testnim materijalom te o načinu prijavljivanja rezultata. Navedeni uzorak se nakon zaprimanja čuva na temperaturi $2 - 8\text{ }^{\circ}\text{C}$ do početka analize. Isti se analizira te rezultati moraju biti prijavljeni do 27.11.2015. putem web aplikacije na poveznici <https://www.lgcpt.com.portal> pod šifrom i lozinkom ispitnog laboratorija. Uzorak je dostavljen u obliku spremnom za analiziranje. Prije samog početka analiziranja uzorak je potrebno temperirati na sobnoj temperaturi $20 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Uzorak se analizira sukladno metodama koje se rutinski koriste u ispitnom laboratoriju. Od parametra analizirani su: masti, pepeo, sol, bjelančevine, vlaga, ukupni šećeri, ugljikohidrati (UH), natrij, fosfati i ukupna energija izražena u kcal/100 g i kJ/100 g.

Za određivanje dijela navedenih parametara korištene su normirane metode i to za:

- Masti: HRN ISO 1443:1999 metoda (HZN, 1999a),
- Ukupne šećere: refraktometrijska metoda HRN ISO 2173:2008 (HZN, 2008b),
- Sol: metoda po Volhard-u HRN ISO 1738:2010 (HZN, 2010a),
- Pepeo: HRN EN ISO 2171:2010 metoda (HZN, 2010c),
- Vodu/suhu tvar: HRN EN ISO 5537:2008 metoda (HZN, 2008a),
- Bjelančevine: metoda po Kjeldahlu, HRN EN ISO 8968-2:2003 (HZN, 2003).

Za određivanje ostalih parametara korištene su interne metode i izračuni.

- Određivanje fosfata, interna metoda

Određivanje se temelji na reakciji orto-fosfatnog iona (PO_4^{3-}) sa molibdatnim ionima koji u kiselom mediju stvaraju fosfo-molibdensku kiselinu. Apsorbancija se mjeri pri 880 nm.

- Izračun udjela natrija

Sadržaj natrija je izračunat preko analitičke informacije o sadržaju klorida koji je određen metodom po Volhardu (HZN, 2010a) i to prema **formuli (1)**:

$$\% Na = \frac{\% sol}{2,5} \quad (1)$$

- Izračun količine ukupnih ugljikohidrata

Nakon provedenih analiza na gore navedene parametre, pomoću formule **(2)** izračunat je sadržaj ukupnih ugljikohidrata (UH) u uzorku.

$$UH = 100 - (\text{bjelančevine} + \text{masti} + \text{voda} + \text{pepeo}) \quad (2)$$

- Izračun energetske vrijednosti

Energetska vrijednost uzorka gotovog obroka izračunata je iz podataka o udjelu proteina, ugljikohidrata te masti u uzorku uz odgovarajuće faktore preračunavanja. Svi faktori preračunavanja za izračun energetske vrijednosti dostupni su u Vodiču za navođenje hranjivih vrijednosti hrane (MP, 2013), a u **Tablici 4** su iskazani faktori preračunavanja za parametre koje su dobiveni analitičkim odnosno računskim putem određeni u ovom radu. Rezultat energetske vrijednosti ispitivanog uzorka izražen je u kcal/100 g (kJ/100 g).

Tablica 4 Faktori preračunavanja za izračun energetske vrijednosti (MP, 2013)

Bjelančevine	4 kcal/g – 17 kJ/g
Masti	9 kcal/g – 37 kJ/g
Ugljikohidrati	4 kcal/g – 17 kJ/g

3.3. ISPITIVANJE SPOSOBNOSTI LABORATORIJA-ORGANIZATOR AGR

Krug ispitivanja sposobnosti – 224.

Uzorak - Vrhnje, dva uzorka, interni broj 1 i 2.

Broj laboratorija – 74.

Uzorci su poslani od strane Organizatora ispitivanja sposobnosti Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Zavoda za mljekarstvo, referentnog laboratorija za mlijeko i mliječne proizvode (AGR) dana 18.11.2014., a zaprimljeni su u ispitni laboratorij 20.11.2014. Uzorci su dostavljeni u adekvatnoj ambalaži, zadovoljavajućeg izgleda i konzistencije s jasnim uputama za uporabu.

Navedeni uzorci su nakon zaprimanja čuvani na temperaturi 2 – 8 °C do početka analize. Nakon provedenih analiza rezultati su prijavljeni do 26.11.2014. putem ispunjenog dostavljenog obrasca slanjem na e-mail: rim@agr.hr. Različitost zahtjeva ovog Organizatora je u tome što su metode za određivanje parametara preddefinirane i to za:

- Mliječnu mast: gravimetrijska metoda, HRN EN ISO 2450:2008 (HZN, 2008c),
- Bjelančevine: metoda po Kjeldahlu, HRN EN ISO 8968-2:2003 (HZN, 2003),
- Suhu tvar: gravimetrijska metoda, HRN EN ISO 6731:1999 (HZN, 1999b).

Također, specifičnost ovog organizatora je da se analiziraju dva uzorka, svaki uzorak po dva mjerenja.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. REZULTATI KRUGA ISPITIVANJA SPOSOBNOSTI-ORGANIZATOR LGC

Nakon provedenih analiza uzorka gotovog obroka (interni broj 772) na odabrane parametre (**Tablica 5**), izračunata su preostala dva parametra: ukupni ugljikohidrati (UH) prema formuli (2) i energetska vrijednost uz faktore preračunavanja (**Tablica 4**). Rezultati izračuna prikazani su u **Tablici 6**.

Tablica 5 Rezultati analiza odabranih parametara za uzorak gotovog obroka (interni broj 772) i dodijeljena vrijednost prema organizatoru ispitivanja sposobnosti (LGC, 2015)

Parametar	I.	II.	III.	Aritmetička sredina	Standardno odstupanje	Dodijeljena vrijednost (LGC, 2015)
Bjelančevine (g/100 g)	8,44	8,60	8,53	8,52	0,08	9,01
Masti (g/100 g)	1,11	1,19	1,16	1,15	0,04	0,80
Ukupni šećeri (g/100 g)	6,39	6,23	6,46	6,36	0,12	3,70
Sol (g/100 g)	0,46	0,46	0,46	0,46	0	0,23
Pepeo (g/100 g)	0,54	0,53	0,52	0,53	0,01	0,53
Voda (g/100 g)	77,57	77,37	77,53	77,49	0,11	77,43
Fosfati (g/100 g)	0,52	0,30	0,30	0,37	0,13	0,24
Natrij (g/100 g)	0,18	0,18	0,18	0,18	0	0,09

Tablica 6 Rezultati ukupnih ugljikohidrata (UH) i energetske vrijednosti za uzorak gotovog obroka (interni broj 772) i dodijeljena vrijednost prema organizatoru ispitivanja sposobnosti (LGC, 2015)

Parametar	Rezultat	Dodijeljena vrijednost (LGC, 2015)
Ukupni ugljikohidrati (g/100 g)	12,31	12,31
Energetska vrijednost	397 kJ/100 g (94 kcal/100 g)	387 kJ/100 g

Rezultati su prijavljeni elektronskim putem na stranici organizatora (LGC) za korisnike shema ispitivanja sposobnosti. Ocjena sposobnosti laboratorija, u vidu statističke procjene, dobivena je nakon nekoliko dana. Sama statistička obrada kao točan rezultat pojedinog ispitivanog parametra uzima prosjek svih laboratorija koji su kao sudionici istog kruga ispitivanja sposobnosti radili analize na istovjetnom uzorku (LGC, 2015).

Ocjena sposobnosti laboratorija dobivena je u obliku z-vrijednosti čije su zadovoljavajući kriteriji definirani u teorijskom dijelu rada (**Tablica 3**). **Tablica 7** prikazuje z-vrijednosti za laboratorij JSHC.

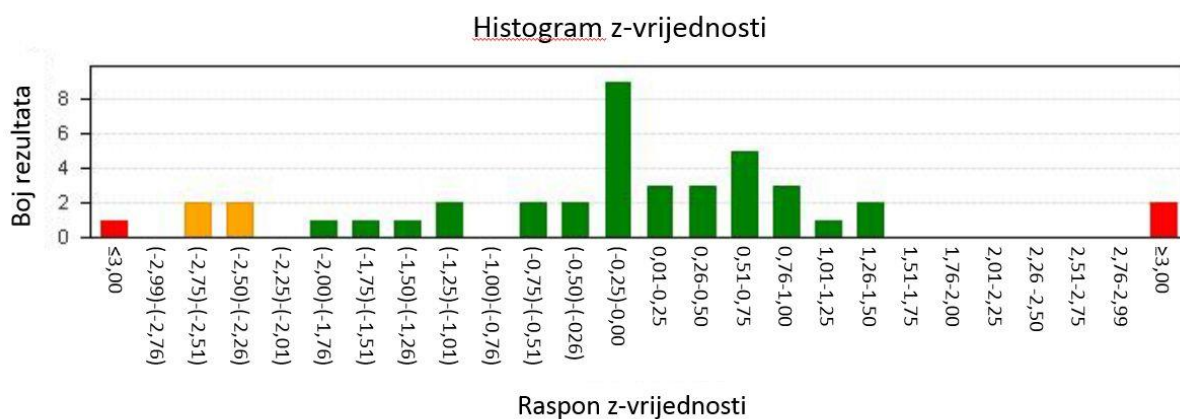
Tablica 7 z-vrijednosti rezultata izvedenih analiza za uzorak gotovog obroka (interni broj 772) za laboratorij JSHC (prilagođeno iz LGC, 2015)

Parametar	z-vrijednost
Proteini	-1,63
Masti	1,48
Ukupni šećeri	1,33
Sol	5,23
Pepeo	0
Voda	0,12
Fosfati	2,60
Ukupni ugljikohidrati	0
Energetska vrijednost	0,52
Natrij	1,80

U **Prilogu 3** se nalazi individualno izvješće zaprimljeno od strane organizatora ispitivanja sposobnosti, tvrtke LGC za laboratorij JSHC.

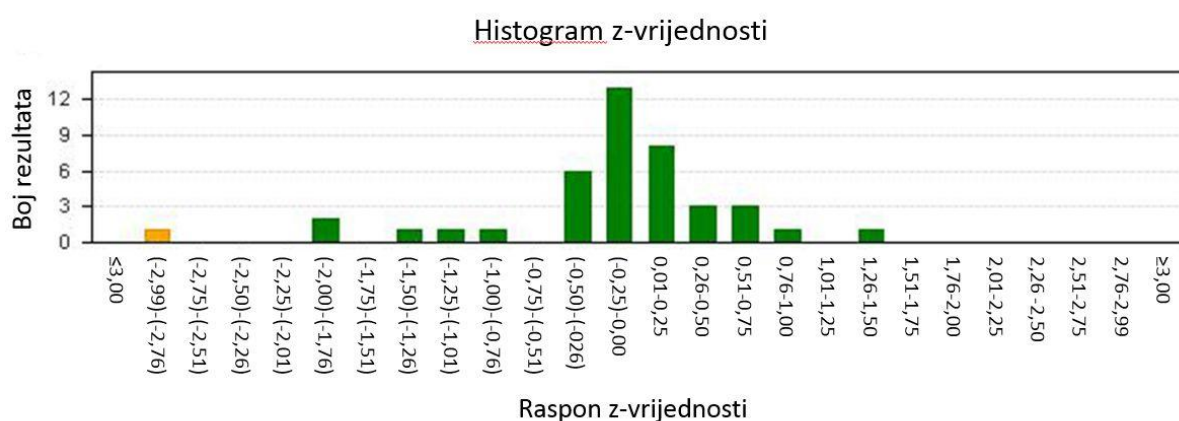
Rezultati koji su u **Tablici 7** i **Prilogu 3** označeni zelenom bojom zadovoljili su statistički kriterij pouzdanosti rezultata te je za te parametre sudjelovanje u ispitivanju sposobnosti ocjenjeno kao uspješno.

Za parametar masti u zbirnom statističkom izvješću za krug ispitivanja sposobnosti 235 navedeno je da je ukupan broj zaprimljenih rezultata 42 od kojih je jedan rezultat isključen. S obzirom da kod organizatora ispitivanja sposobnosti, tvrtke LGC sam sudionik može odabrati metodu za određivanje pojedinog parametra u zbirnom izvješću se prezentiraju podaci podijeljeni po prijavljenim metodama. Metode koje su laboratoriji prijavili za određivanje masti su: metoda po Soxlet-u, metoda hidrolize s kiselinama i ekstrakcija po Soxlet-u te metoda nuklearne magnetne rezonancije (NMR). Dodijeljena vrijednost za parametar masti izračunata je iz svih podataka neovisno o primijenjenoj metodi određivanja i iznosila je 0,80 %, a mjerna nesigurnost 0,05 % (LGC, 2015). Postotak zadovoljavajućih rezultata (z-vrijednost ≥ 3) iznosio je 83,3 %, upitnih rezultata ($2 < \text{z-vrijednost} < 3$) bilo je 9,5 %, a nezadovoljavajućih rezultata (z-vrijednost ≤ 2) 7,1 % (LGC, 2015). Dobivena vrijednost laboratorija JSHC za parametar masti iznosila je 1,15 % (**Tablica 5**) sa z-vrijednosti od 1,48 (**Tablica 7**) koja se nalazi u 83,3 % ukupnih zadovoljavajućih z-vrijednosti. z-vrijednost laboratorija JSHC je u rasponu 1,26 – 1,50, što je vidljivo na **Slici 6** (LGC, 2015).



Slika 6 z-vrijednosti rezultata izvedenih analiza za uzorak gotovog obroka (interni broj 772) za laboratorij JSHC – parametar masti (prilagođeno iz LGC, 2015)

Za ispitivani parametar pepeo u zbirnom statističkom izvješću za krug ispitivanja sposobnosti 235 navedeno je da je ukupan broj zaprimljenih rezultata 41 bez isključenih rezultata. Dodijeljena vrijednost izračunata je iz svih prijavljenih podataka, a iznosila je $0,53 \% \pm 0,01 \%$ (LGC, 2015). Postotak zadovoljavajućih rezultata prema z-vrijednosti je iznosila 97,6 % dok je jedan laboratorij imao upitan rezultat odnosno z-vrijednost bila je između 2 i 3 (LGC, 2015). Dobivena vrijednost laboratorija JSHC za parametar pepela iznosila je 0,53 % (**Tablica 5**), koja je identična dodijeljenoj vrijednosti, te je z-vrijednost 0 (**Tablica 7**). z-vrijednost laboratorija JSHC je u rasponu $(-0,25) - 0,00$ (**Slika 7**) (LGC, 2015).



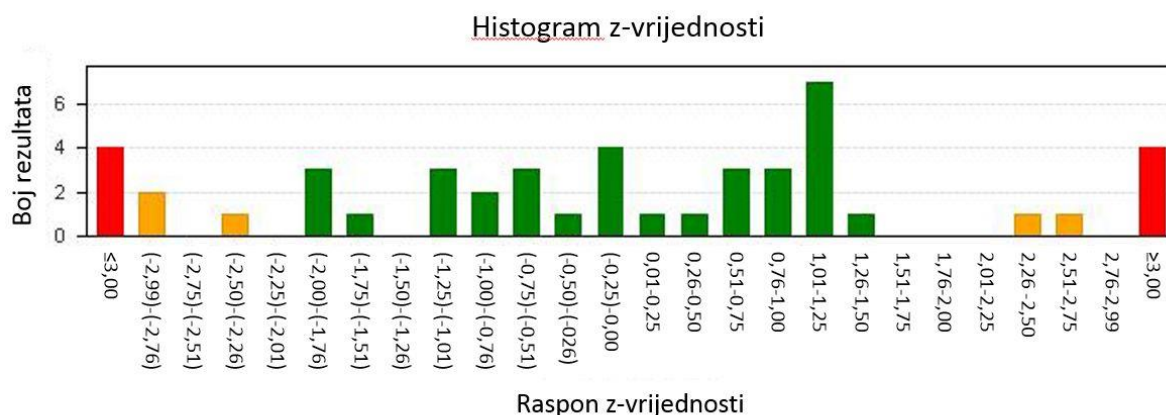
Slika 7 z-vrijednosti rezultata izvedenih analiza za uzorak gotovog obroka (interni broj 772) za laboratorij JSHC – parametar pepeo (prilagođeno iz LGC, 2015)

Za određivanje bjelančevina laboratoriji koji su sudjelovali u krugu ispitivanja sposobnosti koristili su metode po Kjeldalhu, Dumasu dok jedan laboratorij nije specificirao primijenjenu metodu. Dodijeljena vrijednost za parametar bjelančevina je iznosila 9,01 %, a mjerna nesigurnost 0,09 % (LGC, 2015). Postotak zadovoljavajućih rezultata prema z-vrijednosti je iznosila 71,4 %, upitnih rezultata prema z-vrijednosti bilo je 16,7 % te nezadovoljavajućih rezultata 11,9 % (LGC, 2015). z-vrijednost laboratorija JSHC za parametar bjelančevine iznosila je $(-1,63)$ (**Tablica 7**), što se prema **Slici 8** nalazi u rasponu z-vrijednosti od $(-1,51)$ do $(-1,75)$ (LGC, 2015).



Slika 8 z-vrijednosti rezultata izvedenih analiza za uzorak gotovog obroka (interni broj 772) za laboratorij JSHC – parametar bjelančevine (prilagođeno iz LGC, 2015)

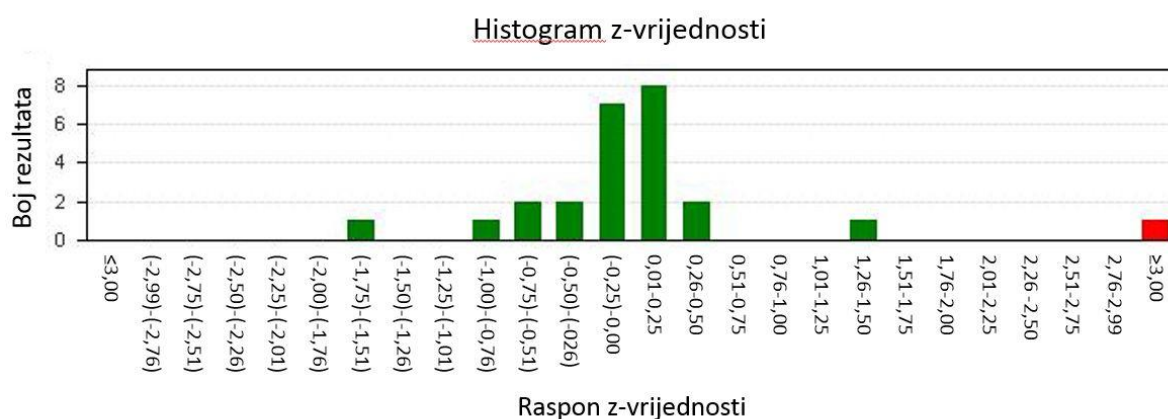
Za parametar udio vode ukupan broj zaprimljenih rezultata iznosio je 46 sa tri isključena rezultata (17,4 %). Metode koje su laboratoriji prijavili su metode mikrovalnog sušenja, sušenja u sušioniku uz definirano vrijeme i temperaturu, sušenja do konstantne mase te druge, nespecificirane metode (2 laboratorija). Dodijeljena vrijednost izračunata je iz svih rezultata zajedno iako je statistička obrada raščlanjena po metodama analiza (LGC, 2015). Dodijeljena vrijednost za parametar udio vode je iznosila 77,43 % uz mjernu nesigurnost od 0,15 % (LGC, 2015). Pregledom rezultata uočeno je da je većina prijavljenih rezultata metodom sušenja u sušioniku uz definirano vrijeme i temperaturu (27 rezultata) te da je samo 59,3 % zadovoljavajućih rezultata dok je metodom sušenja do konstantne mase prijavljeno 16 rezultata od kojih je zadovoljavajućih rezultata 93,8 % (LGC, 2015). Dobivena vrijednost laboratorija JSHC za parametar udio vode iznosila je 77,49 % (**Tablica 5**) sa z-vrijednosti od 0,12 (**Tablica 7**). Raspon svih rezultata je od 75,10 % – 79,10 %, a z-vrijednost laboratorija JSHC je u rasponu 0,01 – 0,25 (**Slika 9**) (LGC, 2015).



Slika 9 z-vrijednosti rezultata izvedenih analiza za uzorak gotovog obroka (interni broj 772) za laboratorij JSHC – parametar udio vode (prilagođeno iz LGC, 2015)

Metode koje su laboratoriji prijavili za određivanje ukupnih šećera u ispitnom uzoru bile su metoda visoko djelotvorne tekućinske kromatografije (HPLC), metoda po Luff-Schoorl-u, Lane-Eyon metoda dok 2 laboratorija nisu specificirali metodu određivanja. Laboratorij JSHC u rutinskom radu koristi refraktometrijsku metodu (HZN, 2008b) koja je validirana na uzorcima voća, povrća, meda i sira, te se kroz sudjelovanje u ovom ispitivanju sposobnosti htjelo provjeriti prikladnost metode za određivanje ukupnih šećera na složenim uzorcima kakav je bio uzorak gotovog obroka. Dodijeljena vrijednost za parametar ukupni šećeri je iznosila 3,70 %. Iako su ukupni šećeri u uzorku gotovog obroka određeni različitim metodama i tehnikama, postotak zadovoljavajućih rezultata je iznosio visokih 96 % (LGC, 2015). Visoka prihvatljivost rezultata proizlazi iz velikog raspona dobivenih vrijednosti svih laboratorija (0,00 – 12,73 %) koji je prihvaćen od strane organizatora. Izračun dodijeljene vrijednosti putem izračuna robusnog prosjeka rezultata svih sudionika u krugu ispitivanja sposobnosti kako je navedeno od strane organizatora ispitivanja sposobnosti tvrtke LGC (LGC, 2015) u ovom slučaju nije najprikladniji način jer se prihvaćaju vrijednosti koje realno nisu zadovoljavajuće. Prikladnije bi bilo dodijeljenu vrijednost odrediti usporedbom sa referentnim ili certificiranim referentnim vrijednostima dobivenim analizom referentnog ili certificiranog referentnog materijala kakav za ovaj tip ispitnog uzorka postoji. Dobivena vrijednost laboratorija JSHC za parametar ukupni šećeri iznosila je 6,36 % (**Tablica 5**). z-vrijednost laboratorija JSHC nalazi se u rasponu z-vrijednosti 1,26 – 1,50 (**Slika 10**) (LGC, 2015). Iz podataka vidljivih u zbirnom izvješću organizatora ispitivanja sposobnosti, dobivena

vrijednost laboratorija JSHC najviša je od svih prijavljenih vrijednosti, uz izuzetak vrijednosti ukupnih šećera od 12,73 %, koja je izuzeta iz statističke obrade rezultata. Kroz ovo ispitivanje sposobnosti utvrđeno je da refraktometrijska metoda nije dovoljno točna ni precizna u odnosu na instrumentalne metode te nije prikladna za analizu ukupnih šećera složenim uzorcima tipa gotovih obroka.

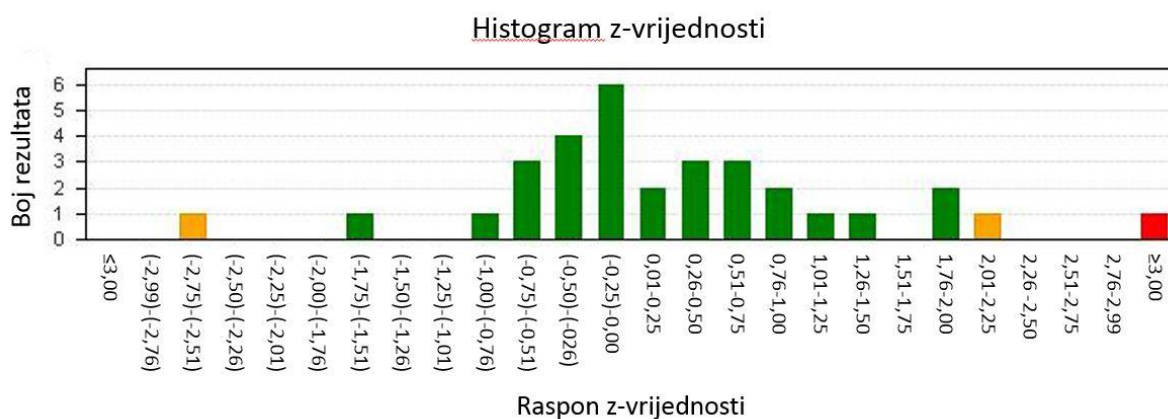


Slika 10 z-vrijednosti rezultata izvedenih analiza za uzorak gotovog obroka (interni broj 772) za laboratorij JSHC – parametar ukupni šećeri (prilagođeno iz LGC, 2015)

Sukladno Pravilniku o navođenju hranjivih vrijednosti hrane (MPRRR, 2009) te Uredbom (EU) 1169/2011 o informiranju potrošača o hrani (Vijeće Europske Unije, 2011) obvezna nutritivna deklaracija sadrži podatke o prosječnoj energetske vrijednosti, količini masti, od kojih zasićenih masnih kiselina, količini ugljikohidrata od kojih šećera, bjelančevina i soli. U svrhu lakšeg tumačenja Pravilnika, izdan je i Vodič za navođenje hranjivih vrijednosti hrane (u daljnjem tekstu: Vodič) (MP, 2013) koji u svom uvodu govori o važnosti uravnotežene prehrane i informiranosti potrošača koja je bitna tijekom cijelog životnog perioda te da ima veliki utjecaj na zdravlje pojedinca. Iz svega navedenog proizlazi da svaki pojedinac kao potrošač treba dobiti ispravnu i jasnu informaciju na osnovi koje će se moći odlučiti za kupnju određenog proizvoda. Sam Vodič ne definira obveznu razinu pouzdanosti deklariranih hranjivih vrijednosti već su definirane Smjernice za nadležna tijela za provjeru usklađenosti sa zakonodavstvom EU-a u pogledu utvrđivanja dopuštenih odstupanja za vrijednosti hranjivih tvari navedenih na deklaraciji (u daljnjem tekstu: Smjernice) (EK, 2012), a odnose se samo na Subjekte u poslovanju s hranom. Između ostalog, dopušteno odstupanje za nutritivnu deklaraciju na hrani za parametar šećeri prisutni u hrani u koncentraciji do 10 g na

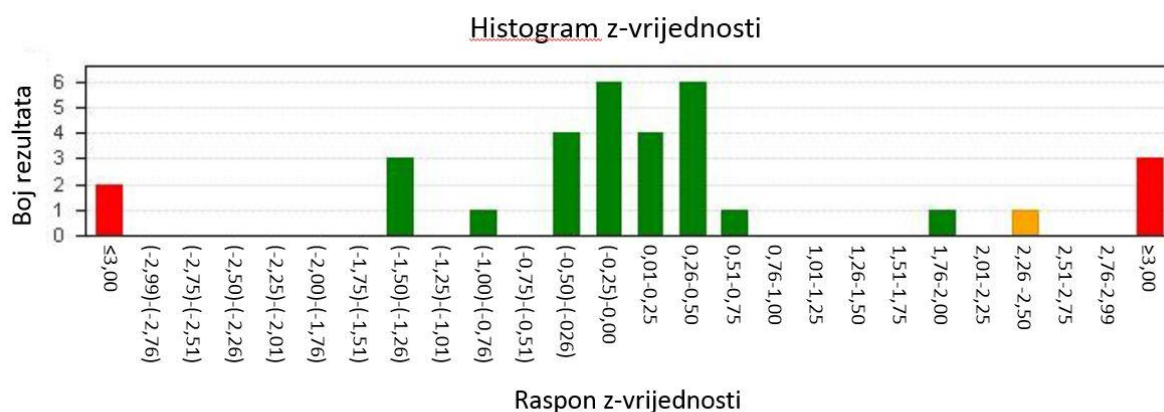
100 g dopušteno odstupanje iznosi ± 2 g (EK, 2012). Ukoliko bi uzorak ispitivanog gotovog obroka imao utvrđenu vrijednost ukupnih šećera 3,70 g/100 g, koliko iznosi dodijeljena vrijednost prema organizatoru ispitivanja sposobnosti (**Tablica 5**), dobiveni rezultat laboratorija JSHC od 6,36 g/100 g ne bi bio zadovoljavajući. Naime, prema smjernicama o zaokruživanju (EK, 2012) dodijeljena vrijednost od 3,70 g/100 g, jednaka je količini od 3,65 do 3,74 g šećera/100 g. Donja dopuštena vrijednost, dobivena kao donja utvrđena vrijednost (3,65) umanjena za dopušteno odstupanje za šećere (2 g) iznosila bi 1,65 g/100 g, odnosno 1,7 g/100 g dok bi gornja dopuštena vrijednost, dobivena kao gornja utvrđena vrijednost (3,74) umanjena za dopušteno odstupanje za šećere (2 g) iznosila 5,74 g/100 g odnosno 5,8 g/100 g. Prema Smjernicama, za ispitivani gotovi obrok udio šećera sa utvrđenom vrijednošću od 3,70 g/100 g bio bi sukladan s navedenom vrijednošću ako bi dobivena vrijednost u laboratoriju bila u rasponu vrijednosti od 1,7 g/100 g do 5,8 g/100 g. Udio ukupnih šećera dobiven u laboratoriju JSHC iznad je dopuštenog raspona te nije sukladan utvrđenom vrijednošću.

Ukupni ugljikohidrati određeni su računski iz **formule (2)**. Dobivena vrijednost ukupnih ugljikohidrata iznosila je 12,31 % (**Tablica 6**) koja je identična dodijeljenoj vrijednosti u ovom krugu ispitivanja sposobnosti. z-vrijednost laboratorija JSHC je u rasponu z-vrijednosti od (-0,25) do 0,00 (**Slika 11**) (LGC, 2015)



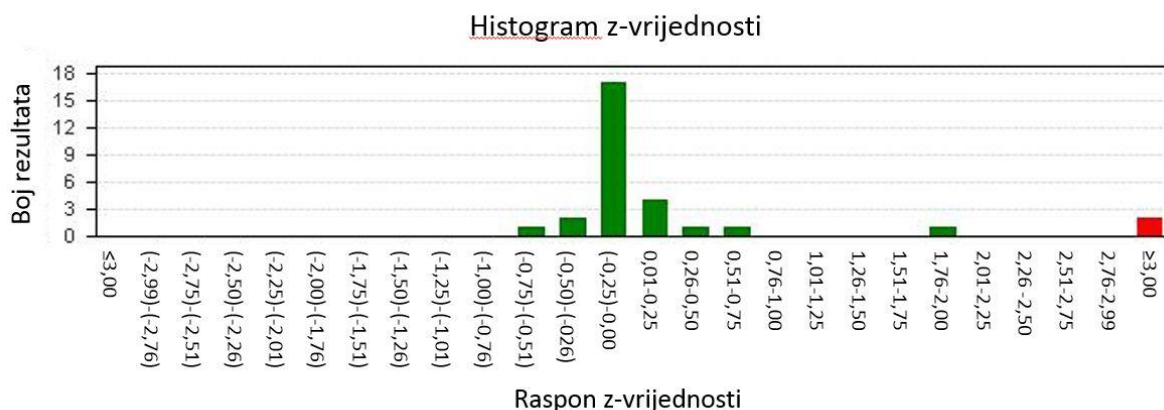
Slika 11 z-vrijednosti rezultata izvedenih analiza za uzorak gotovog obroka (interni broj 772) za laboratorij JSHC – parametar ukupni ugljikohidrati (UH) (prilagođeno LGC, 2015)

Za parametar energetske vrijednosti gotovog obroka ukupan broj zaprimljenih rezultata bio je 32 sa četiri isključena rezultata. Dodijeljena vrijednost za parametar energije je iznosila 387 kJ/100 g (LGC, 2015), a dobivena vrijednost laboratorija JSHC iznosila je 397 kJ/100 g (**Tablica 6**). z-vrijednost laboratorija JSHC je u rasponu od (-0,51) do 0,75 (**Slika 12**) (LGC, 2015).



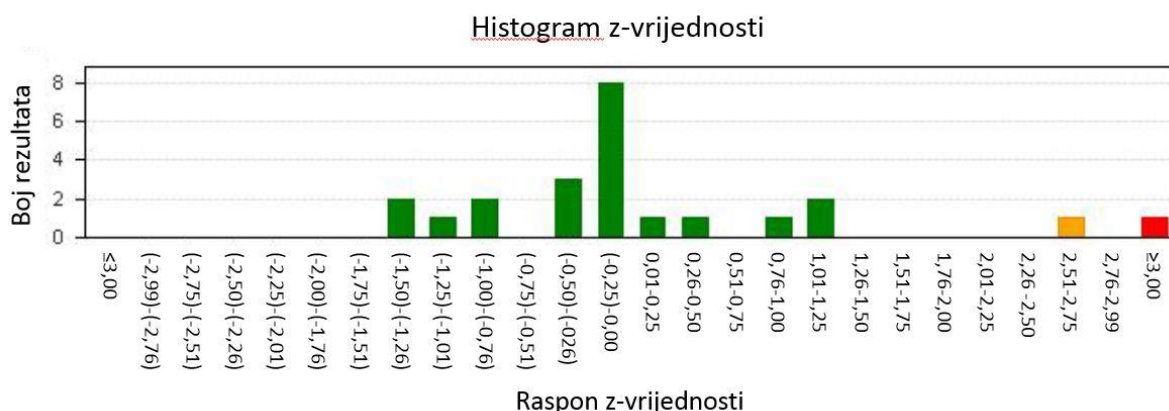
Slika 12 z-vrijednosti rezultata izvedenih analiza za uzorak gotovog obroka (interni broj 772) za laboratorij JSHC – parametar energetska vrijednost (prilagođeno iz LGC, 2015)

Bez obzira na primjenu različitih tehnika određivanja količine natrija u ispitnom uzorku, raspon dobivenih rezultata za količinu natrija bio je od 0,06 % do 0,18 %, uz 93,1 % zadovoljavajućih rezultata gledajući z-vrijednost (LGC, 2015). Z-vrijednost laboratorija JSHC iznosila je 1,80 (**Tablica 7**) te se nalazi u rasponu z-vrijednosti od 1,76 do 2,00 (**Slika 13**).



Slika 13 z-vrijednosti rezultata izvedenih analiza za uzorak gotovog obroka (interni broj 772) za laboratorij JSHC – parametar natrij (prilagođeno iz LGC, 2015)

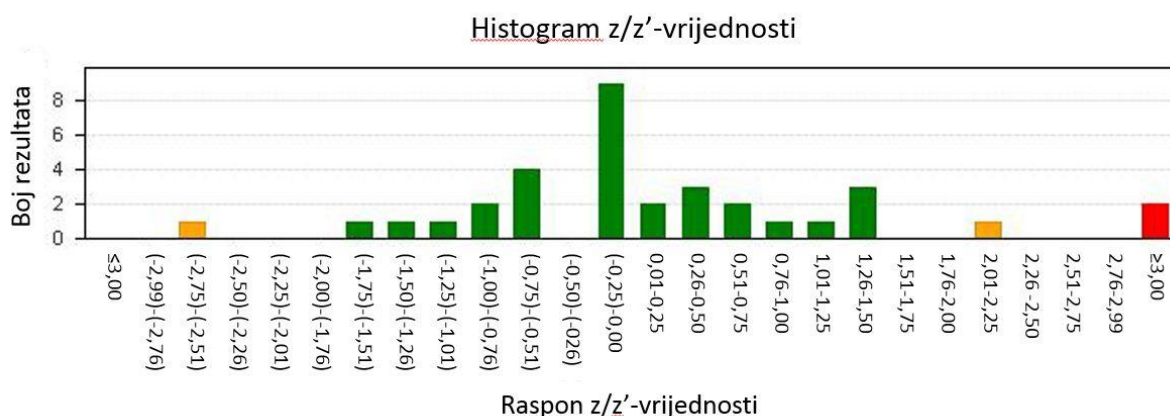
Rezultat analize fosfata koji je označen narančastim poljem u **Tablici 7** i **Prilogu 3** ocijenjen je kao rezultat upitne vjerodostojnosti te se shodno toj ocjeni pažljivo promotrio cijeli tijek analize u svrhu utvrđivanja moguće pogreške pri kojoj je mogao nastati nepouzdan rezultat. U konačnici, eliminacijom jednog po jednog čimbenika analize zaključilo se da je uzrok greške uvrštavanje jednog ekstrema očitano u jednom od ponavljanja analize. Srednja dobivena vrijednost bez ekstrema iznosila bi 0,30 % što bi u konačnici dalo zadovoljavajuću z-vrijednost (z-vrijednost iznosila bi (-1,4), prema formuli za izračun z-vrijednosti iz **Tablice 2**). Kod određivanja fosfata u ovom krugu 100 % točnih rezultata je dobiveno instrumentalnim metodama ICP-OES i ICP-MS dok je 80 % zadovoljavajućih rezultata spektrofotometrijskom metodom. Dodijeljena vrijednost izračunata je na temelju svih podataka zajedno (LGC, 2015). Dobivena vrijednost laboratorija JSHC za parametar fosfata iznosila je 0,37 % (**Tablica 5**) sa z-vrijednosti od 2,60 (**Tablica 7**). Raspon svih prijavljenih rezultata je od 0,14 % – 0,34 %. z-vrijednost laboratorija JSHC je u rasponu od 2,51 – 2,75 (**Slika 14**) (LGC, 2015).



Slika 14 z-vrijednosti rezultata izvedenih analiza za uzorak gotovog obroka (interni broj 772) za laboratorij JSHC – parametar fosfati (prilagođeno iz LGC, 2015)

Rezultat koji je u **Tablici 7** i **Prilogu 3** označen crvenim poljem, rezultat sadržaja soli, ocijenjen je statistički kao nezadovoljavajući. Tijek te analize je iz tog razloga izrazito temeljito ispitan u svrhu pronalaska mogućeg objašnjenja nezadovoljavajućeg rezultata. Analiza je odrađena metodom po Volhard-u (HZN, 2010a). Određena je količina soli u uzorku gotovog obroka (interni broj 772) preko klorida. Nadalje, pregledom statističkih podataka za metodu određivanja soli dobivenih od organizatora ispitivanja sposobnosti, rezultati su grupirani u dvije grupe. Grupa rezultata dobivena proračunom preko natrija i grupa rezultata

dobivenih preko klorida (LGC, 2015). Obzirom da se dobiveni rezultati statistički razlikuju definirane su dvije dodijeljene vrijednosti. Dodijeljena vrijednost u grupi određivanja metodom preko klorida iznosi $0,22 \% \pm 0,01 \%$ dok dodijeljena vrijednost u grupi određivanja preko natrija iznosi $0,23 \% \pm 0,01 \%$. Metodom određivanja soli preko natrija zadovoljavajućih z-vrijednosti bilo 92,3 % dok je zadovoljavajućih z-vrijednosti metodom određivanja preko klorida bilo 85,7 % (LGC, 2015). Dodijeljena vrijednost se statistički odredila izračunom robusnog prosjeka rezultata svih sudionika u krugu ispitivanja sposobnosti (LGC, 2015) što se, kao i kod metode ukupnih šećera, pokazalo neprikladno. Prikladnije bi bilo odrediti dodijeljenu vrijednost upotrebom certificiranih referentnih ili referentnih materijala prije isporuke uzorka laboratorijima koji sudjeluju u krugu ispitivanja sposobnosti. Dobivena vrijednost laboratorija JSHC za parametar soli iznosila je 0,46 % (Tablica 5) sa z-vrijednosti od 5,23 (Tablica 6). z-vrijednost laboratorija JSHC je u rasponu z-vrijednosti $\geq 3,00$ (Slika 15) (LGC, 2015).



Slika 15 z-vrijednosti rezultata izvedenih analiza za uzorak gotovog obroka (interni broj 772) za laboratorij JSHC – parametar sol (prilagođeno iz LGC, 2015)

4.2. REZULTATI KRUGA ISPITIVANJA SPOSOBNOSTI-ORGANIZATOR AGR

Rezultati analiza odabranih parametara za uzorke vrhnja (interni broj 1 i 2) analiziranih u krugu ispitivanja sposobnosti broj 224, organizatora AGR prikazani su u **Tablicama 8 i 9**.

Tablica 8 Rezultati analiza odabranih parametara za uzorak vrhnja (interni broj 1) i dodijeljena vrijednost prema organizatoru ispitivanja sposobnosti (AGR, 2014)

Uzorak vrhnje (interni broj 1)					
Parametar	I.	II.	Aritmetička sredina	Standardno odstupanje	Dodijeljena vrijednost (AGR, 2014)
Bjelančevine (g/100 g)	2,44	2,80	2,62	0,26	2,83
Mliječna mast (g/100 g)	17,79	17,76	17,76	0,02	10,20
Suha tvar (g/100 g)	20,52	20,67	20,60	0,11	20,38

Tablica 9 Rezultati analiza odabranih parametara za uzorak vrhnja (interni broj 2) i dodijeljena vrijednost prema organizatoru ispitivanja sposobnosti (AGR, 2014)

Uzorak vrhnje (interni broj 2)					
Parametar	I.	II.	Srednja vrijednost	Standardno odstupanje	Dodijeljena vrijednost (AGR, 2014)
Bjelančevine (g/100 g)	1,44	2,09	1,77	0,46	2,58
Mliječna mast (g/100 g)	13,64	13,66	13,65	0,01	20,97
Suha tvar (g/100 g)	28,11	28,21	28,16	0,07	20,73

Rezultati ispitivanja sposobnosti mjerenja-vrhnje-studeni 2014 zaprimljeni su u pisanom obliku, poštom, dana 05.12.2014. Izvještaj je sadržavao objašnjenje statističke obrade rezultata ispitivanja sposobnosti mjerenja za laboratorij JSHC, ali i ostala dva laboratorija sudionika ovog kruga međulaboratorijskog ispitivanja, tablične i grafičke prikaze, prikazane u **Prilogu 4. Tablica 10** prikazuje z-vrijednosti za laboratorij JSHC u krugu ispitivanja sposobnosti broj 224.

Tablica 10 z-vrijednosti rezultata izvedenih analiza za uzorke vrhnja (interni broj 1 i 2)
(prilagođeno iz AGR, 2014)

Parametar	z-vrijednost / Uzorak 1	z-vrijednost / Uzorak 2
Bjelančevine(g/100 g)	-0,098	-0,327
Mliječna mast (g/100 g)	1,794	-1,678
Suha tvar (g/100 g)	0,629	-1,248

Kako je vidljivo iz rezultata prikazanih u **Tablici 10** i **Prilogu 4**, laboratorij JSHC je zadovoljio sve parametre u ovom krugu ispitivanja sposobnosti.

5. ZAKLJUČCI

Na osnovi rezultata istraživanja provedenih u ovom radu, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Ispitni analitički laboratorij tvrtke J. S. Hamilton Croatia d.o.o., PJ1 Laboratorij vanjskom kontrolom kvalitete kroz sudjelovanje u ispitivanjima sposobnosti provjerava kvalitetu i pouzdanost svojih ispitnih rezultata.
- Većina primijenjenih metoda dala je pouzdane rezultate prema rezultatima ispitivanja sposobnosti dva organizatora sposobnosti za različite uzorke i s različitim metodama.
- z-vrijednosti za parametre udio fosfata i soli bile su iznad 2 odnosno 3 što upućuje na postojanje pogrešaka u radu i zahtjeva poduzimanje popravni radnji.
- Popravne radnje uključile bi ponovnu validaciju ispitnih metoda, usporedbu rezultata analiza istog uzorka različitim metodama te ponovno sudjelovanje u krugu ispitivanja sposobnosti.

6. LITERATURA

BIPEA, Provider of Proficiency Testing Programs. <https://www.bipea.org/node/456> [22.04.2017.]

Bošnjak D: *Akreditacija inspekcijskih tijela prema novome izdanju norme HRN EN ISO/IEC 17020:2012*. HMD, 2016. <http://www.svijet-kvalitete.com/index.php/inspekcija/3235-akreditacija-inspekcijskih-tijela-prema-novome-izdanju-norme-hrn-en-iso-iec-17020-2012> [22.04.2017.]

Dehouck P, Grimalt S, Dabrio M, Cordeiro F, Fiamegos Y, Robouch P, Fernández-Alba A, de la Calle B: Proficiency test on the determination of pesticide residues in grapes with multi-residue methods, *Journal of Chromatography A* 1395:143-151, 2015.

Dell'Aringa J: *Best Practices for ISO 17025 Accreditation: Preparing for a Food Laboratory Audit (Part I)*, 2017. https://foodsafetytech.com/feature_article/best-practices-iso-17025-accreditation-preparing-food-laboratory-audit-part/2/ [22.04.2017.]

EK, Europska komisija: *SMJERNICE ZA NADLEŽNA TIJELA ZA PROVJERU USKLAĐENOSTI SA SLJEDEĆIM ZAKONODAVSTVOM EU-A: Uredbom (EU) br. 1169/2011 Europskog parlamenta i Vijeća od 25. listopada 2011. o informiranju potrošača o hrani, izmjeni uredbi (EZ) br. 1924/2006 i (EZ) br. 1925/2006 Europskog parlamenta i Vijeća te o stavljanju izvan snage Direktive Komisije 87/250/EEZ, Direktivom Vijeća 90/496/EEZ, Direktivom Komisije 1999/10/EZ, Direktivom 2000/13/EZ Europskog parlamenta i Vijeća, Direktivom Komisije 2002/67/EZ i 2008/5/EZ i Uredbe Komisije (EZ) br. 608/2004 i Direktivom Vijeća 90/496/EEZ od 24. lipnja 1990. o označivanju hranjive vrijednosti hrane i Direktivom 2002/46/EZ Europskog parlamenta i Vijeća od 10. lipnja 2002. o usklađivanju zakona država članica u odnosu na dodatke prehrani u pogledu utvrđivanja dopuštenih odstupanja za vrijednosti hranjivih tvari navedenih na etiketi*
EK, 2012. https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/safety/docs/labelling_nutrition-vitamins_minerals-guidance_tolerances_1212_hr.pdf [23.04.2017]

EURACHEM. *Selection, Use and Interpretation of Proficiency Testing (PT) Schemes*. EEE-PT Working Group, 2011.
https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/Eurachem_PT_Guide_2011.pdf [23.04.2017]

- FAPAS, Fapas-Food Chemistry Proficiency Testing Programme 2017/2018. Fera Science, 2016. <https://www.ioomag.com/magazine/current-fapas-food-chemistry-programme/0533772001445947760?short> [22.04.2017.]
- Fortuna P: Međulaboratorijska usporedba umjernih laboratorija za tlak. *Završni rad*. Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2010.
- Grgić Z: *HRN EN ISO/IEC 17025—od izlaza prema ulazu*. 2017. <http://www.svijet-kvalitete.com/index.php/ispitivanje/3566-hrn-en-iso-iec-17025-od-izlaza-prema-ulazu> [23.04.2017]
- Grgić Z: Međulaboratorijske usporedbe u Hrvatskoj. U Knjiga radova 9. Međunarodne konferencije Kompetentnost laboratorija 2013 & Regionalna radionica o ocjeni sukladnosti, str. 24-37. Crolab, Opatija, 2013.
- HAA, Hrvatska akreditacijska agencija: *Pravila za međulaboratorijske usporedbe HAA-Pr-2/6*. HAA, 2015a.
- HAA, Hrvatska akreditacijska agencija: *Upute za određivanje razine i učestalosti sudjelovanja u ispitivanjima sposobnosti HAA-Up-1/1*. HAA, 2015b.
- Handayani EM, Komalasari I, Ketrin R: Determination of assigned values for cadmium, cobalt and manganese in drinking water proficiency testing. *Procedia Chemistry* 16:72-77, 2015.
- HZN, Hrvatski zavod za norme: *Maslac-Određivanje udjela soli*. HRN ISO 1738:2010a.
- HZN, Hrvatski zavod za norme: *Meso i mesni proizvodi-Određivanje ukupne količine masti*. HRN ISO 1443:1999a.
- HZN, Hrvatski zavod za norme: *Mlijeko, vrhnje i evaporirano mlijeko-Određivanje ukupne količine krutina (referentna metoda)*. HRN EN ISO 6731:1999b.
- HZN, Hrvatski zavod za norme: *Mlijeko-Određivanje udjela dušika (bjelančevina)-makrometoda, referentna metoda*. HRN EN ISO 8968-2:2003.
- HZN, Hrvatski zavod za norme: *Mlijeko u prahu-Određivanje sadržaja vlage (Referentna metoda)*. HRN EN ISO 5537:2008a.


- HZN, Hrvatski zavod za norme: *Opći zahtjevi za osposobljenost ispitnih i umjernih laboratorija*. HRN EN ISO/IEC 17025:2007.
- HZN, Hrvatski zavod za norme: *Ocjenjivanje sukladnosti-Opći zahtjevi za ispitivanje sposobnosti*. HRN EN ISO/IEC 17043:2010b.
- HZN, Hrvatski zavod za norme: *Proizvodi od voća i povrća-Određivanje količine topljive suhe tvari-Refraktometrijska metoda*. HRN ISO 2173:2008b.
- HZN, Hrvatski zavod za norme: *Statističke metode pri ispitivanju sposobnosti putem međulaboratorijskih usporedbi*. HRN ISO 13528:2012.
- HZN, Hrvatski zavod za norme: *Vrhnje-Određivanje udjela masti-Gravimetrijska metoda (Referentna metoda)*. HRN EN ISO 2450:2008c.
- HZN, Hrvatski zavod za norme: *Žitarice-Određivanje ukupnog pepela spaljivanjem*. HRN EN ISO 2171:2010c.
- ILAC, International Laboratory Accreditation Cooperation: *Guidelines for the Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes G-13:2000*. ILAC Technical Accreditation Issues Committee, Australia, 2014.
www.sadcmnet.org/SADCWaterLab/Archived_Reports/.../ilac-g13.pdf [23.04.2017]
- ISO, International Organization for Standardization. ISO/IEC Guide 43-1:1997 Proficiency testing by interlaboratory comparisons-Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes
https://archive.org/stream/gov.in.is.guide.43.1.1997/is.guide.43.1.1997_djvu.txt [23.04.2017]
- IUPAC, The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories, Pure and applied chemistry, Vol. 78, No. 1, pp. 145-196, 2006.
<http://www.iss.it/binary/lcdr/cont/HarmonizedProtocol.pdf> [01.07.2017]
- JSHC, J.S. Hamilton Croatia d.o.o.: OLAB-5.9-01 Godišnji plan i realizacija međulaboratorijskih ispitivanja, izdanje 03, JSHC, 2015.
- JSHC, J.S. Hamilton Croatia d.o.o.: OLAB-5.9-03 Plan međulaboratorijskog ispitivanja 2016-2021, izdanje 01, JSHC, 2016.

- Lagunas-Allué L, Sanz-Asensio J, Martínez-Soria MT: Comparison of four extraction methods for the determination of fungicide residues in grapes through gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1270:62-71, 2012.
- LGC: QFCS - Quality in Food Chemistry PT Scheme Round: 235, LGC, 2015.
- Marinčić R, Barišić A: Iskustva akreditiranog laboratorija u međulaboratorijskim usporedbenim ispitivanjima. *Goriva i maziva* 51(1):63-77, 2012.
- MP, Ministarstvo poljoprivrede: Vodič za navođenje hranjivih vrijednosti hrane, 2013.
<http://www.mps.hr/UserDocsImages/HRANA/Vodi%C4%8D%20o%20navo%C4%91enju%20hranjivih%20vrijednosti%20hrane%20-2.%20izdanje.pdf> [23.04.2017]
- Muminović B, Beganović O, Derviš E: Međulaboratorijsko poređenje kao način dodatnog osiguranja kvaliteta rezultata ispitivanja. U *Zbornik radova 7. Naučno-stručno skupa sa međunarodnim učešćem "KVALITET 2011"*, str. 479-484, Mašinski fakultet Univerziteta u Zenici, Zenica, 2011.
- Popijač V: Doprinis međulaboratorijskih usporedbi u dokazivanju vjerodostojnosti rezultata ispitivanja (ppt prezentacija), 10. konferencija o sigurnosti i kvaliteti hrane, Hrvatska gospodarska komora, Opatija, 2016.
- Pejović G: Značaj međulaboratorijskih uporednih ispitivanja za unapređenje performansi rada laboratorija za kontrolu kvaliteta lekova. *Arhiv za farmaciju* 64:285-293, 2014.
- Roberts D: Proficiency Testing in the Food Microbiology Laboratory. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju* 50(1):55-65, 1999.
- Sierra-Amor RI, López-Martínez M: Medical laboratory accreditation according to ISO 15189:2003. The Mexican experience. *Biochemia Medica* 17(2):188-192, 2007.
- Stull T, Hearn T, Hanckok J, Handsfield J, Collins C: Variation in proficiency testing performance by testing site. *Journal of the American Medical Association* 279(6):279, 463-467, 1998.
- Sunderman WF: The History of Proficiency Testing/Quality Control. *Clinical Chemistry* 38(7):1205-1209, 1992.
- Škudar Sablek J, Brlek V, Jelovčić H, Novosel V: Rezultati međulaboratorijskog ispitivanja stočne hrane u Hrvatskoj 2004. godine. *Krmiva* 47(6):333-339, 2005.

- Trogrlić E, Strineka A, Sekulić D: Međulaboratorijska ispitivanja i njihova primjena. *Građevinar* 61(7):643-654, 2009.
- Vijeće Europske Unije: Uredba (EU) br. 1169/2011 Europskog parlamenta i vijeća od 25. listopada 2011. o informiranju potrošača o hrani, izmjeni uredbi (EZ) br. 1924/2006 i (EZ) br. 1925/2006 Europskog parlamenta i Vijeća te o stavljanju izvan snage Direktive Komisije 87/250/EEZ, Direktive Vijeća 90/496/EEZ, Direktive Komisije 1999/10/EZ, Direktive 2000/13/EZ Europskog parlamenta i Vijeća, direktiva Komisije 2002/67/EZ i 2008/5/EZ i Uredbe Komisije (EZ) br. 608/2004. *Službeni list Europske Unije*, L304:18-63, 2011.
- Vrebčević M, Mucko V, Bošnjak D: *Akreditacija u skladu s normom HRN EN ISO/IEC 17020*. HAA, 2010.
http://www.dzm.hr/download/repository/Akreditacija_u_skladu_s_normom_17020.pdf [23.04.2017.]
- Örnemark U, Boley N, Saeed K, van Berkel MP, Schmidt R, Noble M, Mäkinen I, Keinänen M, Uldall A, Steensland H, Van der Veen A, Tholen WD, Golze M, Christensen JM, De Bièvre P, De Leer E: Proficiency testing in analytical chemistry, microbiology, and laboratory medicine—working group discussions on current status, problems, and future directions, *Accreditation and Quality Assurance* 6:140-146, 2001.
- Wong SK: Review of the new edition of ISO 13528. *Accreditation and Quality Assurance* 21(4):249-254, 2016.
- Zamberlin Š, Horvat I, Antunac N: ILC u kontroli kvalitete mlijeka, 2008.
http://www.dzm.hr/download/repository/HAA_2009_Zamberlin.pdf [23.04.2017]
- Zogović Karajović M, Matović V, Miletić V: Međulaboratorijska poređenja u laboratoriji sanitarne hemije instituta za javno zdravlje Kragujevac. U *Zbornik radova 36. Nacionalne konferencije o kvalitetu*, Kragujevac, 2009. Knežević Z: Osiguranje kvalitete u analitičkom laboratoriju. *Hrvatski časopis za javno zdravstvo* 3 (10):1-5, 2007.

7. PRILOZI

Prilog 1 Godišnji plan i realizacija međulaboratorijskog ispitivanja za laboratorij JSHC, godina 2015 (JSHC, 2015)



GODIŠNJI PLAN MEĐULABORATORIJSKIH ISPITIVANJA

2015

OLAB-5.9-01

Izdanje: 03

Stranica: 1/1

Datum: 01.12.2015.

	PLAN				REALIZACIJA					
Br.	Parametar	Radna uputa	Matriks	Datum	Realizirano	Analitičar	z-score	Uspješnost	Komentar	
1	<i>Listeria monocytogenes</i> -prisutnost	RUM-5.4-11	Mlijeko u prahu	04/2015	DA NE	Ana Peroš Lucija Marušić		DA	Bila 4 uzorka, oznake 1A/B/C/D. Uzorak 1A-nije detektirano. Uzorci 1B/C/D- detektirano	
2	<i>Listeria monocytogenes</i> -brojanje	RUM-5.4-12	Mlijeko u prahu	04/2015	DA NE	Ana Peroš Lucija Marušić	2A/ -0,46 2B/-0,04 2C/ n.a 2D/-0,48	DA	Bila 4 uzorka, oznake 2A/B/C/D. 2A/B/D imaju zadovoljavajući score a uzorak 2C smo krivo prijavili iako je rezultat analize zadovoljavajući i službeno očitovanje u prilogu	
3	<i>Salmonella</i> spp.-prisutnost	RUM-5.4-07	Ne znamo	05/2015	DA NE	/	/	/	Otkazano	
4	<i>Staphylococcus aureus</i> - brojanje	RUM-5.4-10	Ne znamo	09/2015	DA NE	/	/	/	Otkazano	
5	<i>E. coli</i>	RUM-5.4-09	Ne znamo	10/2015	DA NE	/	/	/	Otkazano	
6	Amonijak	RUK-5.4-06	Voda	06/2015	DA NE	Luka Beretin Ana Peroš	-3,11	NE	Uzorak nije analiziran u predviđenom roku. Otvorena nesukladnost 1/2015 i preventivna radnja	
7	Boja	RUK-5.4-09	Voda	06/2015	DA NE	Luka Beretin Ana Peroš	1,09	DA		
8	Vodljivost	RUK-5.4-07	Voda	06/2015	DA NE	Luka Beretin Ana Peroš	1,16	DA		
9	Nitrati	RUK-5.4-02	Voda	06/2015	DA NE	Luka Beretin Ana Peroš	-11,99	NE	Uzorak nije analiziran u predviđenom roku. Otvorena nesukladnost 1/2015 i preventivna radnja	
10	Nitriti	RUK-5.4-04	Voda	06/2015	DA NE	Luka Beretin Ana Peroš	-10,53	NE	Uzorak nije analiziran u predviđenom roku. Otvorena nesukladnost 1/2015 i preventivna radnja	
11	pH	RUK-5.4-17	Voda	06/2015	DA NE	Luka Beretin Ana Peroš	-0,5	DA		
12	Permanganatni index	RUK-5.4-08	Voda	06/2015	DA NE	Luka Beretin Ana Peroš	-1,51	DA		
13	Topivi reaktivni fosfor	RUK-5.4-24	Voda	06/2015	DA NE	Luka Beretin Ana Peroš	-0,3	DA		
14	Pepeo	RUK-5.4-11	Gotovo je	11/2015	DA NE	Luka Beretin Ana Peroš	0,00	DA		
15	UH	Računski	Gotovo je	11/2015	DA NE	Luka Beretin Ana Peroš	0,00	DA		
16	Energija	Računski	Gotovo je	11/2015	DA NE	Luka Beretin Ana Peroš	0,52	DA		
17	Ukupne masti	RUK-5.4-25	Gotovo je	11/2015	DA NE	Luka Beretin Ana Peroš	1,48	DA		
18	Vlaga	RUK-5.4-12	Gotovo je	11/2015	DA NE	Luka Beretin Ana Peroš	0,12	DA		
19	Fosfati	RUK-5.4-24	Gotovo je	11/2015	DA NE	Luka Beretin Ana Peroš	2,60	NE	Uvršten je jedan satelit koji je dao povećane rezultate.	
20	Proteini	RUK-5.4-30	Gotovo je	11/2015	DA NE	Luka Beretin Ana Peroš	-1,63	DA		
21	Natrij	Računski	Gotovo je	11/2015	DA NE	Luka Beretin Ana Peroš	1,80	DA		
22	Sol	RUK-5.4-29	Gotovo je	11/2015	DA NE	Luka Beretin Ana Peroš	5,23	NE	Otvorena nesukladnost 2/2015 i preventivna radnja	
23	Ukupni šećeri	RUK-5.4-32	Gotovo je	11/2015	DA NE	Luka Beretin Ana Peroš	1,33	DA		
24	Aerobne mezofilne bakterije	RUM-5.4-06	Račići	09/2015	DA NE	Ana Peroš	0,09	DA		
25	<i>Enterobacteriaceae</i>	RUM-5.4-08	Račići	09/2015	DA NE	Ana Peroš	1,49	DA		
26	<i>E. coli</i>	RUM-5.4-09	Račići	09/2015	DA NE	Ana Peroš	0,63	DA		
27	<i>S. aureus</i>	RUM-5.4-10	Račići	09/2015	DA NE	Ana Peroš	-1,23	DA		

Provider: LGC Standards Proficiency Testing, LGC Standards GmbH, Mercatorstr. 51, 46485 Wesel, GERMANY

Izradila: Ivana Maršan Jukić, voditeljica kvalitete

U Zadru, 15.01.2016.

Prilog 2 Petogodišnji plan međulaboratorijskog ispitivanja za laboratorij JSHC (JSHC, 2016)

		PLAN MEĐULABORATORIJSKOG ISPITIVANJA 2016-2021					OLAB-5.9-03 Izdanje: 02 Stranica: 1/1 Datum:04.03.2016.		
Broj	Parametar	Metoda	Matrix	2016	2017	2018	2019	2020	2021
1	Listeria monocytogenes-prisutnost	HRN EN ISO 11290-2:1999	Hrana						X
2	Salmonella spp.-prisutnost	HRN EN ISO 6579:2003	Hrana		X			X	X
3	Staphylococcus aureus – brojanje	HRN EN ISO 6888-1	Hrana	X			X		
4	E. coli	HRN ISO 16649-1	Hrana	X			X		
5	Listeria monocytogenes-brojanje	HRN EN ISO 11290-1:1999	Hrana			X			X
6	Aerobne mezofilne bakterije- brojanje	HRN EN ISO 4833-2:2013	Hrana	X				X	
7	Sulfitreducirajuće klostridije	HRN EN ISO 15213:2004	Hrana		X		X		
8	Enterobacteriaceae	HRN EN ISO 21528-2:2008	Hrana			X			
9	Amonijak, vodljivost, nitrati, nitriti, pH,	Ovisno o parametrima	Voda		X			X	X
11	Kvasci i plijesni	HRN EN ISO 21527-2:2012 ili 21527-1:2012 (ovisno o matrixu)	Hrana	X		X			X
12	E. coli/Koliformi	HRN EN ISO 9308-1:2000	Voda	X		X			X
13	Enterokoki	HRN EN ISO 7899-1:2000	Voda	X		X			X
14	Aerobne mezofilne bakterije	HRN EN ISO 6222:2011	Voda	X		X			
15	Pseudomonas aeruginosa	HRN EN ISO 16266-2:2008	Voda	X		X			
16	Pepeo, UH, energija, ukupne masti, vlaga, fosfati, proteini, natrij, sol, vlakna, ukupni šećeri	Ovisno o matrixu	Hrana		X			X	
17	E. coli Enterobakterije Candida albicans S. aureus Pseudomonas spp	HRN EN ISO 21149:2010 HRN EN ISO 22718:2010 HRN EN ISO 18415:2010 HRN EN ISO 22717:2010 HRN EN ISO 21150:2010	Kozmetika	X		X			X

Izradio: Luka Beretin, voditelj kvalitete

04.03.2016.

Prilog 3 Individualno izvješće kruga ispitivanja sposobnosti za laboratorij JSHC, organizator
ispitivanja LGC (LGC, 2015)



**QFCS - Quality in Food Chemistry PT Scheme
FC4977 - Labo Sano d.o.o.
Individual Report**

Round: 235

Issue Number 1

Issued 04 December 2015



LGC | 1 Chamberhall Business Park | Chamberhall Green | Bury | Lancashire | BL9 0AP | UK |
+44(0)161 762 2500 | ptcustomerservices@LGCGroup.com | www.lgcstandards.com



Scheme: QFCS - Quality in Food Chemistry PT Scheme**Round: 235****Sample Details**

Samples were despatched on 02 November 2015
Reporting deadline was 27 November 2015

The following samples were despatched in QFCS Round 235:

770:	Oat based breakfast cereal product
772:	Chicken and noodle ready-to-eat meal
773:	Bell peppers
774:	Parmesan cheese
776:	Chocolate cake
778:	Lard
779:	Peanuts
781:	Gluten contaminated Flour
782:	Mixed fat spread

Further information regarding assigned values, performance assessment and technical comments can be found under the individual sample and analyte results.

Please note: Not all the test materials / analytes in this proficiency testing scheme are included in our UKAS scope of accreditation. Please see the current Scheme Description for details of non-accredited items.

Scheme: QFCS - Quality in Food Chemistry PT Scheme

Round: 235

Individual Report

This individual report contains a summary of all the results submitted and the performance assessments for your laboratory and your individual analysts. Please note that nominated laboratory results are represented by a blue highlight in the analyst box.

Data statistics given in the individual report are for the method you have used for each analyte. Further detail can be obtained from the main report.

Full details of the scheme, sample types, analytes and data analysis can be found in the corresponding Main Report, along with any technical comments, if applicable. The Main Report is the definitive version.

If you have any questions regarding your results which are not answered in the Main Report, please contact us using the details on the front of the report. If you would like to order any samples for re-test, please contact our customer service department or your local office.

Results Summary

Sample	Results Reported	Satisfactory Results	Questionable Results	Unsatisfactory Results	Not Assessed [^]
772 - Nutritional analysis - Mixed Matrix	10	8	1	1	0
Round Total	10	8	1	1	0

[^] Results which are Not Assessed should be reviewed by comparing them with the assigned value and other relevant statistics given in the main report. Participants, according to their internal quality criteria, may consider Not Assessed results to be satisfactory, questionable or unsatisfactory. Further information regarding why results may not be assessed is given in the Scheme Information section of the main report.

Please note surplus PT samples are available as QC materials once the round has closed. These samples can be purchased at a reduced rate if you have taken this sample during the main round.

For the following analytes you obtained an unsatisfactory result:

Sample	Analyte
772 - Nutritional analysis - Mixed Matrix	Salt

For the following analytes you obtained a questionable result:

Sample	Analyte
772 - Nutritional analysis - Mixed Matrix	Phosphate

Scheme: QFCS - Quality in Food Chemistry PT Scheme

Round: 235

772 - Nutritional analysis - Mixed Matrix

Analyte	Analyst	Method	Result	Units	z score (** z' score)	Assigned Value	Ux AV	SDPA	Exp.SDPA	No of results	Median	Mean	Robust SD	SD
Fat	Lab Result	Soxhlet	1.15	%	1.48	0.80	0.05	0.237	N/A	21	0.76	0.70	0.356	0.436
Ash	Lab Result	Drying at 550°C	0.53	%	0.00	0.53	0.01	0.100	N/A	29	0.53	0.51	0.030	0.085
Salt	Lab Result	Determined from chloride	0.46	%NaCL	5.23	0.23	0.01	0.044	N/A	23	0.23	0.23	0.044	0.046
Protein	Lab Result	Kjeldahl	8.52	%	-1.63	9.01	0.09	0.300	N/A	37	8.97	8.94	0.415	0.457
Moisture	Lab Result	Heating to constant weight	77.49	%	0.12	77.43	0.15	0.500	N/A	16	77.36	77.33	0.615	0.632
Total Sugars	Lab Result	Other	6.36	%	1.33	3.70	0.16	2.000	N/A	2	5.22	5.22	1.698	1.619
Carbohydrate	Lab Result	Total carbohydrat e	12.31	%	0.00	12.31	0.21	1	N/A	22	12.31	12.58	0.786	0.903
Energy	Lab Result	Type 1: Protein+Fat +Total carb	397	KJ/100g	0.52	387	2	19.4	N/A	21	389	390	8.9	18.3
Sodium	Lab Result	Titration	0.18	%	1.80	0.09	0.00	0.050	N/A	2	0.14	0.14	0.067	0.064
Phosphate	Lab Result	Spectrophot ometer	0.37	% PO4	2.60	0.24	0.01	0.050	N/A	10	0.22	0.23	0.059	0.066

** Please note, participant performance for this analyte has been assessed using a z' score, rather than a z score, in order to account for the measurement uncertainty of the assigned value which is not negligible when compared to the SDPA.

Prilog 4 Zbirno izvješće kruga ispitivanja sposobnosti, organizator ispitivanja AGR (AGR, 2014)





Ispitivanje sposobnosti mjerenja - vrhnje - studeni 2014.

ARL
Referentni laboratorij
za mlijeko i mliječne proizvode

Mliječna mast (g/100g)

Tablica 1. Uzorak 1

Tablica 1. Uzorak 1								Refer. vrijednost ± nesigurnost: 10.200 ± 0.102		
Šifra laboratorija	Vrijednost 1	Vrijednost 2	Vrijednost 3	Vrijednost 4	Vrijednost 5	Srednja vrijednost	Metoda	Komentar	Z	En
69	10.760	10.670	-	-	-	10.715	Gravimetrijska - Soxhlet (R. Gottlieb)		0.122	-
73	10.100	10.370	-	-	-	10.235	po Weibull-Stoldt		0.008	-
74	17.790	17.760	-	-	-	17.775	Gravimetrijska - Soxhlet (R. Gottlieb)		1.794	11.343

LABO SNO

Tablica 2. Uzorak 1

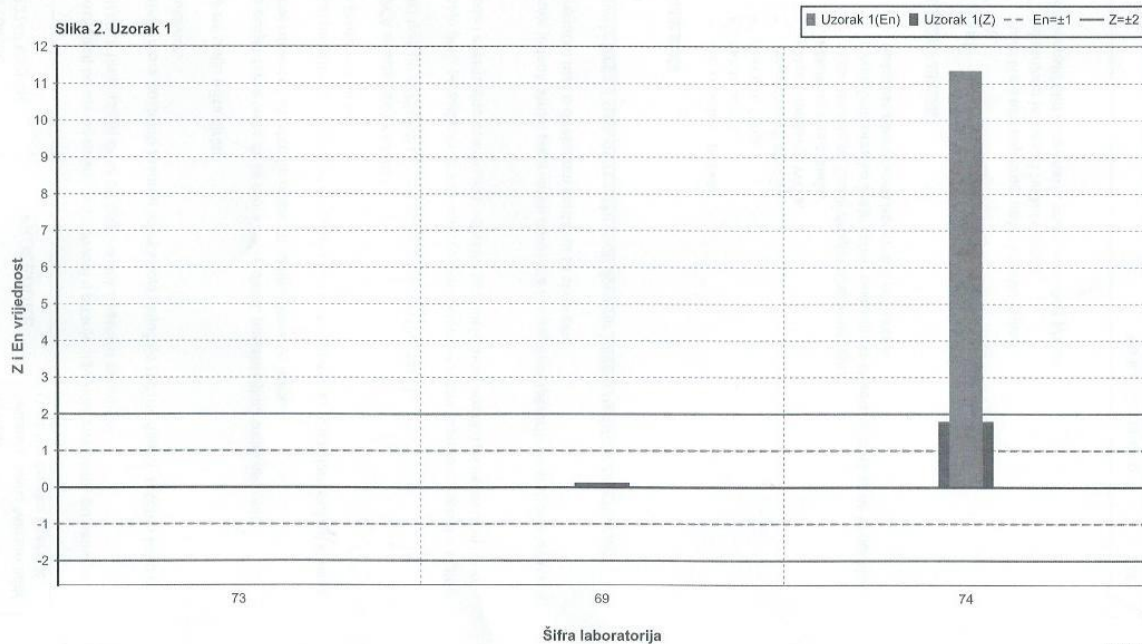
Standardna devijacija reproducibilnosti	S_R	4.221
Standardna devijacija reproducibilnosti bez outlier-a	S_R	-
Interval pouzdanosti	Δx	-
Ukupan broj laboratorija (mjerenja)	N	3
Ukupan broj laboratorija (mjerenja) bez outlier-a	n	-



Ispitivanje sposobnosti mjerenja - vrhnje - studeni 2014.

ARL
Referentni laboratorij
za mlijeko i mliječne proizvode

Mliječna mast (g/100g)



7 / 23



Ispitivanje sposobnosti mjerenja - vrhnje - studeni 2014.

IRL
Referentni laboratorij
za mlijeko i mliječne proizvode

Mliječna mast (g/100g)

Tablica 3. Uzorak 2

Šifra laboratorija	Refer. vrijednost ± nesigurnost: 20.970 ± 0.210					Srednja vrijednost	Metoda	Komentar	Z	En
	Vrijednost 1	Vrijednost 2	Vrijednost 3	Vrijednost 4	Vrijednost 5					
69	21.450	21.530	-	-	-	21.490	Gravimetrijska - Soxhlet (R. Gottlieb)		0.119	-
73	20.750	21.020	-	-	-	20.885	po Weibull-Stoldt		-0.019	-
74	13.640	13.660	-	-	-	13.650	Gravimetrijska - Soxhlet (R. Gottlieb)		-1.678	-10.569

Tablica 4. Uzorak 2

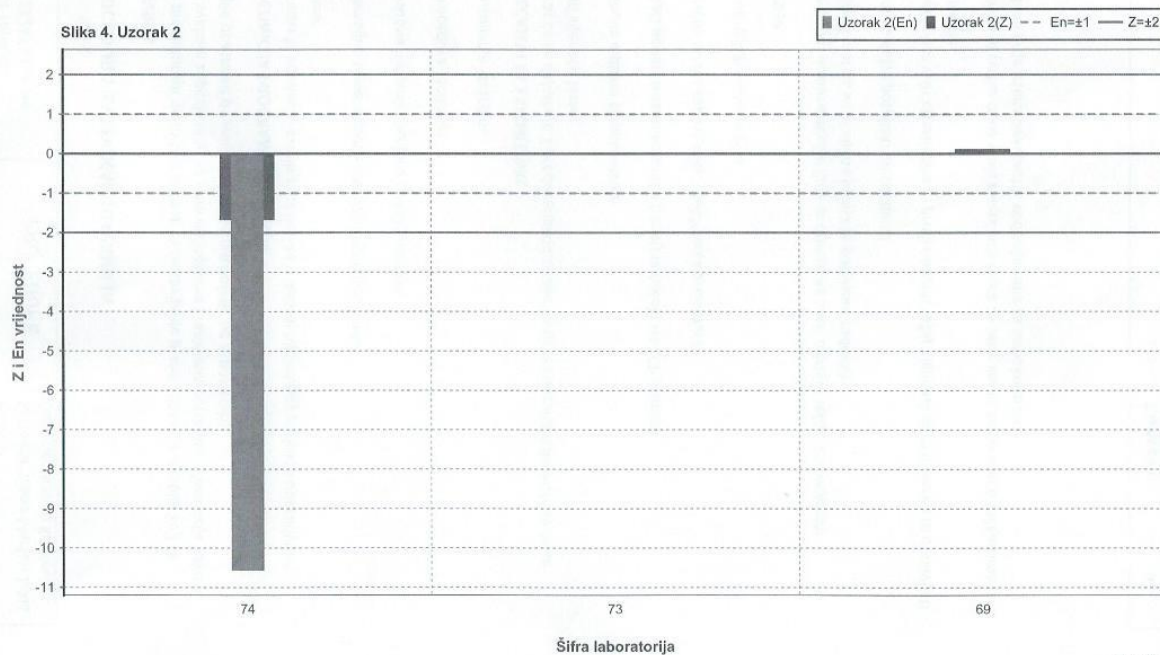
Standardna devijacija reproducibilnosti	S_R	4.362
Standardna devijacija reproducibilnosti bez outlier-a	S_R	-
Interval pouzdanosti	Δx	-
Ukupan broj laboratorija (mjerenja)	N	3
Ukupan broj laboratorija (mjerenja) bez outlier-a	n	-



Ispitivanje sposobnosti mjerenja - vrhnje - studeni 2014.

IRL
Referentni laboratorij
za mlijeko i mliječne proizvode

Mliječna mast (g/100g)





Ispitivanje sposobnosti mjerenja - vrhnje - studeni 2014.



Protein (g/100g)

Tablica 5. Uzorak 1

Šifra laboratorija	Vrijednost 1	Vrijednost 2	Vrijednost 3	Vrijednost 4	Vrijednost 5	Srednja vrijednost	Metoda	Refer. vrijednost \pm nesigurnost: 2.830 \pm 0.175		
								Komentar	Z	En
69	6.760	6.150	-	-	-	6.465	Kjeldahl (Nx6,38)		1.690	-
73	2.870	2.870	-	-	-	2.870	Kjeldahl (Nx6,38)		0.019	-
74	2.440	2.800	-	-	-	2.620	Kjeldahl (Nx6,38)		-0.098	-0.207

Tablica 6. Uzorak 1

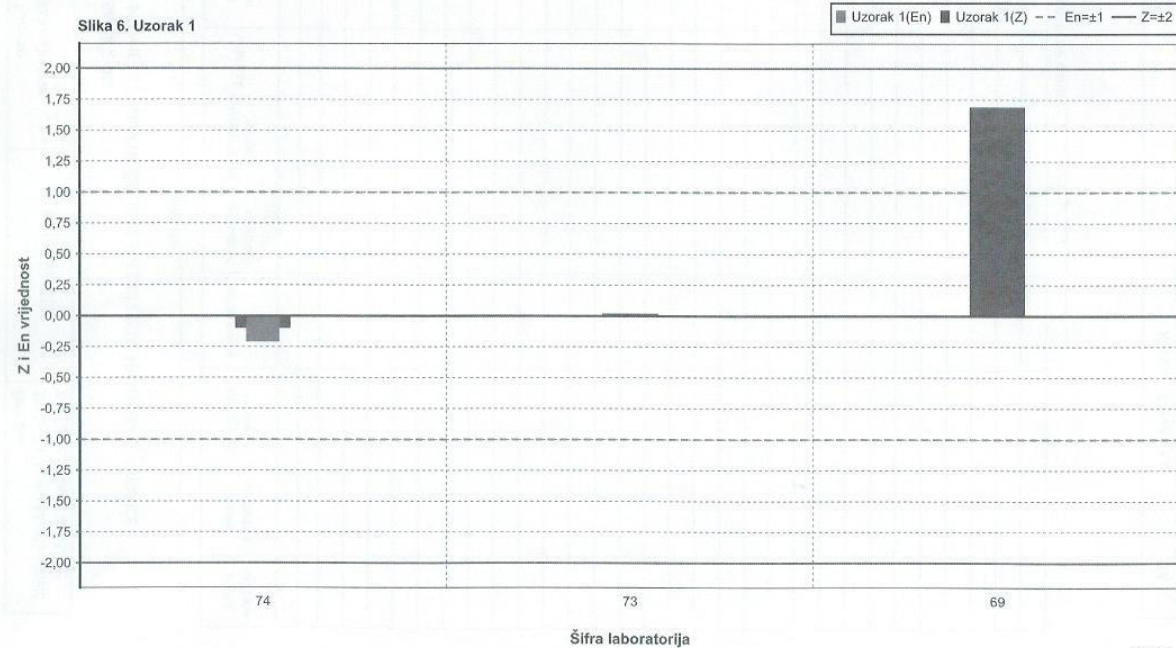
Standardna devijacija reproducibilnosti	S_R	2.151
Standardna devijacija reproducibilnosti bez outlier-a	S_R	-
Interval pouzdanosti	ΔX	-
Ukupan broj laboratorija (mjerenja)	N	3
Ukupan broj laboratorija (mjerenja) bez outlier-a	n	-



Ispitivanje sposobnosti mjerenja - vrhnje - studeni 2014.



Protein (g/100g)





Ispitivanje sposobnosti mjerenja - vrhnje - studeni 2014.

Referentni laboratorij
za mlijeko i mliječne proizvode

Protein (g/100g)

Tablica 7. Uzorak 2

Šifra laboratorija	Refer. vrijednost ± nesigurnost: 2.580 ± 0.159					Metoda	Komentar	Z	En
	Vrijednost 1	Vrijednost 2	Vrijednost 3	Vrijednost 4	Vrijednost 5				
69	6.500	6.420	-	-	-	6.460 Kjeldahl (Nx6,38)		1.558	-
73	2.630	2.710	-	-	-	2.670 Kjeldahl (Nx6,38)		0.036	-
74	1.440	2.990	-	-	-	1.765 Kjeldahl (Nx6,38)		-0.327	-0.805

Tablica 8. Uzorak 2

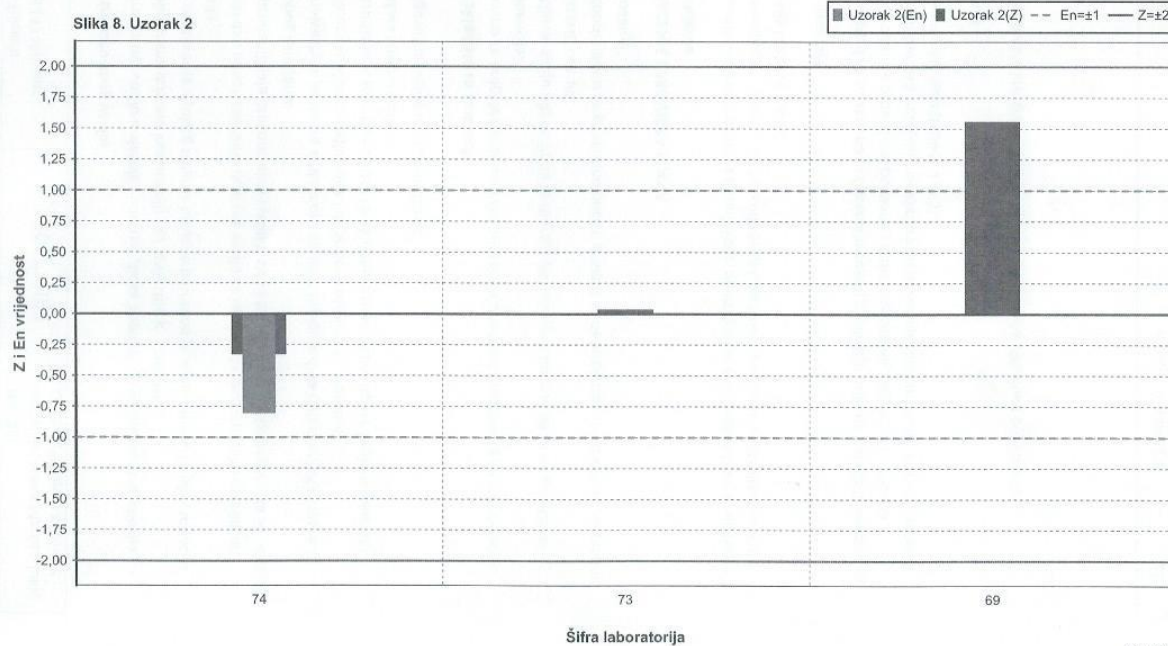
Standardna devijacija reproducibilnosti	S_R	2.491
Standardna devijacija reproducibilnosti bez outlier-a	S_R	-
Interval pouzdanosti	Δx	-
Ukupan broj laboratorija (mjerenja)	N	3
Ukupan broj laboratorija (mjerenja) bez outlier-a	n	-



Ispitivanje sposobnosti mjerenja - vrhnje - studeni 2014.

Referentni laboratorij
za mlijeko i mliječne proizvode

Protein (g/100g)





Ispitivanje sposobnosti mjerenja - vrhnje - studeni 2014.

ARL
Referentni laboratorij
za mlijeko i mliječne proizvode

Suha tvar (g/100g)

Tablica 9. Uzorak 1

Šifra laboratorija	Refer. vrijednost \pm nesigurnost: 20.380 \pm 0.082					Metoda	Komentar	Z	En
	Vrijednost 1	Vrijednost 2	Vrijednost 3	Vrijednost 4	Vrijednost 5				
69	21.030	21.130	-	-	-	21.080	Gravimetrijska (102°C)	2.047	-
73	20.390	20.450	-	-	-	20.420	Gravimetrijska (102°C)	0.117	-
74	20.620	20.670	-	-	-	20.695	Gravimetrijska (102°C)	0.629	0.691

Tablica 10. Uzorak 1

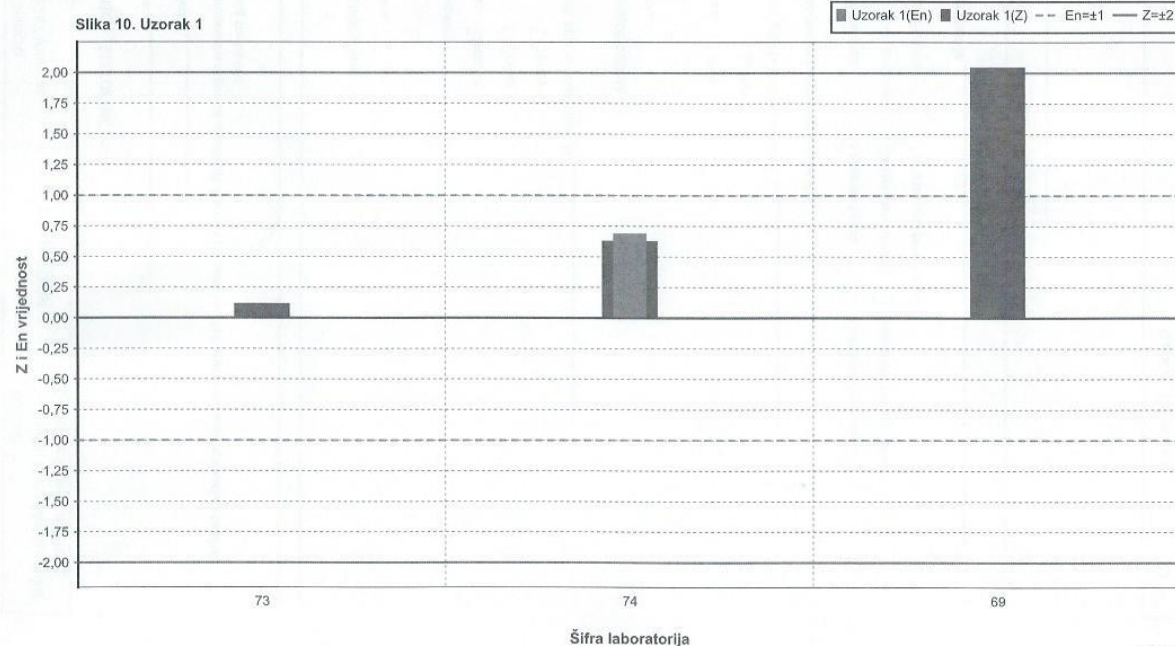
Standardna devijacija reproducibilnosti	S_R	0.342
Standardna devijacija reproducibilnosti bez outlier-a	S_R	-
Interval pouzdanosti	Δx	-
Ukupan broj laboratorija (mjerenja)	N	3
Ukupan broj laboratorija (mjerenja) bez outlier-a	n	-



Ispitivanje sposobnosti mjerenja - vrhnje - studeni 2014.

ARL
Referentni laboratorij
za mlijeko i mliječne proizvode

Suha tvar (g/100g)





Ispitivanje sposobnosti mjerenja - vrhnje - studeni 2014.



Suha tvar (g/100g)

Tablica 11. Uzorak 2

							Refer. vrijednost ± nesigurnost: 28.730 ± 0.116			
Šifra laboratorija	Vrijednost 1	Vrijednost 2	Vrijednost 3	Vrijednost 4	Vrijednost 5	Srednja vrijednost	Metoda	Komentar	Z	En
69	28.840	29.270	-	-	-	29.055	Gravimetrijska (102°C)		0.712	-
73	28.740	28.790	-	-	-	28.765	Gravimetrijska (102°C)		0.077	-
74	28.110	28.210	-	-	-	28.160	Gravimetrijska (102°C)		-1.248	-1.772

Tablica 12. Uzorak 2

Standardna devijacija reproducibilnosti	S_R	0.457
Standardna devijacija reproducibilnosti bez outlier-a	S_R	-
Interval pouzdanosti	Δx	-
Ukupan broj laboratorija (mjerenja)	N	3
Ukupan broj laboratorija (mjerenja) bez outlier-a	n	-



Ispitivanje sposobnosti mjerenja - vrhnje - studeni 2014.



Suha tvar (g/100g)

